Die Strukturchemie binärer und ternärer Verbindungen der Alkalimetall-Uran-Chalkogen-Systeme

Dissertation zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III,
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften,
der Universität des Saarlandes

von
Stephan Appel

Saarbrücken
2000

Tag des Kolloquiums	26.01.2001
Der Dekan	Prof. Dr. Rolf Hempelmann
Die Berichterstatter	Priv.-Doz. Dr. Klaus Stöwe Prof. Dr. Horst-Philipp Beck

Die Natur verbirgt ihr Geheimnis durch die Erhabenheit ihres Wesens, aber nicht durch List.

Albert Einstein 1923

Vorwort

Die Forschungsarbeiten, auf denen die vorliegende Dissertation basiert, wurden in der Zeit von Juli 1996 bis Februar 2000 in der Fachrichtung Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes durchgeführt. Die wissenschaftliche Leitung hatte Priv. Doz. Dr. Klaus Stöwe.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert, die sich mit unterschiedlichen Gruppen chemischer Verbindungen beschäftigen. Thema von Kapitel 1 ist die Synthese und Charakterisierung von Alkalimetallchalkogeniden, wobei der Schwerpunkt auf der Darstellung und Strukturanalyse von Dirubidiummonotellurid (Rb_2Te) liegt. Kapitel 2 beschäftigt sich in erster Linie mit den Uranchalkogeniden $U_{0,9}Te_3$ und US_3, wobei besonderes Augenmerk auf die Feinheiten in deren Kristallstrukturen gerichtet wird. Gegenstand des dritten Kapitels ist die Kristallchemie ternärer Alkalimetallurantelluride, einer bisher nahezu unerforschten Verbindungsklasse.

Im Mittelpunkt der Diskussion stehen in allen Kapiteln die strukturellen Besonderheiten und chemischen Bindungverhältnisse der oben genannten Substanzen, deren Kristallstrukturen bisher noch nicht bekannt bzw. nicht zufriedenstellend untersucht worden sind.

Bei den ternären Verbindungen der Formeltypen A_2UTe_3 und AU_2Te_6 handelt es sich um bisher unbekannte Substanzen, deren erstmalige Synthese und Charakterisierung als Ziele dieser Arbeit anzusehen sind.

Die Existenz der binären Verbindungen Rb_2Te, $U_{0,9}Te_3$ und US_3 war bereits vor Beginn dieser Arbeit bekannt, doch bestanden z.T. erhebliche Mängel hinsichtlich der Kenntnis ihrer Kristallstrukturen und der damit verbundenen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Beseitigung dieser Mängel stellt ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar.

Besondere Bedeutung kommt der Synthese von Rb_2Te zu. Hier liegen die Ursachen für das Fehlen von Strukturinformationen in präparativen Schwierigkeiten, der Darstellung und Handhabung von Reaktionsedukten und -produkten.

Die Nachforschungen und wissenschaftlichen Experimente, auf denen die hier beschriebenen und diskutierten Ergebnisse beruhen, wären ohne die Unterstützung durch hilfsbereite Personen nicht im notwendigen Umfang möglich gewesen. Daher bin ich all diesen Menschen zu Dank verpflichtet.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Priv. Doz. Dr. Klaus Stöwe für die intensive Betreuung, das stete Interesse an allen von mir bearbeiteten Frage-

stellungen und die Freiheit bei der Auswahl der speziellen Themenschwerpunkte und der Durchführung der Experimente.

Ich danke Dr. Robert Haberkorn für seine tatkräftige Unterstützung bei der Bearbeitung von Pulverbeugungsdaten.

Weiterhin spreche ich Prof. Dr. Horst Philipp Beck meinen herzlichen Dank aus für die interessanten Diskussionen und seine wertvollen Anregungen im Bereich der Synthesechemie und der Strukturfindung.

Volker Kallmayer danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Für die Durchführung der magnetischen Messungen und der Leitfähigkeitsmessungen danke ich der Servicegruppe von Dr. Reinhard K. Kremer (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart), insbesondere Eva Brücher und Gisela Siegle.

Ich danke ebenfalls folgenden Personen, die auf die unterschiedlichsten Arten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Dr. Torsten Beyer, Dr. Dirk Kuppert, Hans Conrad, Dr. Frank Richard Wagner, Prof. Dr. Günter Bergerhoff, Dr. Michael Bildhauer, Sabine Appel, Prof. Dr. Peter Böttcher und Dr. Stephan Marcel Schlitter.

Den Mitarbeitern der Fachrichtung danke ich für das gute Arbeitsklima und die vielen schönen gemeinsamen Stunden.

Einleitung 1

1 Alkalimetalltelluride 3

1.1 Die Synthese der Alkalimetalltelluride 3
1.1.1 Entwurf der Syntheseapparatur 5
1.1.2 Beschaffenheit der Edukte und Rahmenbedingungen für die Synthese der Alkalimetalltelluride 10
1.1.3 Das Syntheseprogramm 12
1.1.3.1 Durchführung der Synthese 12
1.1.3.2 Thermische Behandlung der Rohprodukte 13
1.1.3.3 Reinigung der Monochalkogenide 13
1.1.4 Übersicht über die Syntheseexperimente und Charakterisierung der Produkte 15
1.1.5 Ergänzungen zur Synthese von Cs_2Te 17

1.2 Die Kristallstrukturanalyse von Rb_2Te 18
1.2.1 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von ω-Rb_2Te 19
1.2.2 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von α-Rb_2Te 22
1.2.2.1 Thermische Vorbehandlung und Phasenumwandlung von ω-Rb_2Te 22
1.2.2.2 Röntgenstrukturanalyse von α-Rb_2Te 24
1.2.2.3 Zur Phasenbreite von ω-Rb_2Te 26
1.2.3 Die thermische Ausdehnung von α-Rb_2Te 28
1.2.3.1 Experimentelles 28
1.2.3.2 Expansionsverhalten 29
1.2.4 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von β-Rb_2Te 33
1.2.5 Röntgenbeugungsexperimente an γ-Rb_2Te 35

1.3 Beschreibung der Kristallstrukturen der Rb_2Te-Modifikationen und Diskussion der Ergebnisse 39
1.3.1 Einordnung von Rb_2Te 39
1.3.2 Die Kristallstruktur von ω-Rb_2Te 40
1.3.3 Die Kristallstruktur von α-Rb_2Te 42
1.3.3.1 Strukturgeometrie und effektive Koordinationszahlen 42
1.3.3.2 Elektrische Nullpotentialflächen und Strukturfeld 49
1.3.4 Die Kristallstruktur von β-Rb_2Te 53
1.3.4.1 Effektive Koordinationszahlen und Polyeder 53
1.3.4.2 Symmetrieabbau des Ni_2In-Strukturtyps 58

1.3.5 Zur Phasenumwandlung α-Rb_2Te ↔ β-Rb_2Te.....60
1.3.6 Zusammenfassender Vergleich der Rb_2Te-Modifikationen ω-, α- und β-Rb_2Te 65

2 Zur Kristallchemie von $U_{0,9}Te_3$ und US_3 67

2.1 Stand der Forschung.....67
2.1.1 $U_{0,9}Te_3$ 67
2.1.2 US_3.....68

2.2 Die Synthese von US_3, USe_3 und $U_{0,9}Te_3$ 68
2.2.1 Die Synthese von UBr_4 74

2.3 Die Kristallstruktur von $U_{0,9}Te_3$ 76
2.3.1 Strukturbeschreibung 76
2.3.2 Röntgenstrukturanalyse von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ 81
2.3.2.1 Präzessionsaufnahmen 82
2.3.2.2 Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur anhand von Diffraktometerdaten 86
2.3.3 Diskussion der Ergebnisse 95
2.3.4 Pulveruntersuchungen an $U_{0,9}Te_3$ 99

2.4 Die Kristallstruktur von US_3.....105
2.4.1 Röntgenbeugungsexperimente.....105
2.4.2 Verfeinerung der US_3-Struktur im monoklinen Kristallsystem ...107
2.4.2.1 Fouriersynthesen der Elektronendichte von US_3.....113
2.4.2.1.1 Einführung.....113
2.4.2.1.2 Die Elektronendichte von Kristall 1 114
2.4.2.1.3 Die Elektronendichte von Kristall 2 118
2.4.3 Behandlung der Überstrukturreflexe 124
2.4.4 Versuche einer konventionellen Strukturverfeinerung von US_3 im triklinen Kristallsystem 126
2.4.5 Beschreibung des Beugungsbildes von Kristall 1 als das einer kommensurabel modulierten Struktur.....130
2.4.5.1 Das Beugungsbild einer zweidimensional modulierten Struktur 132
2.4.5.2 Das Beugungsbild einer eindimensional modulierten Struktur137
2.4.6 Gründe für die Überstruktur.....139
2.4.6.1 Leitfähigkeitsmessungen an US_3 142
2.4.6.1.1 Experimentelles.....142

2.4.6.1.2 Ergebnisse und Diskussion 142
2.4.6.2 Infrarotspektroskopie an US_3 und USe_3 145
2.4.6.2.1 Experimentelles 145
2.4.6.2.2 Ergebnisse 146
2.4.6.3 Magnetische Messungen an US_3 und USe_3 148
2.4.6.3.1 Experimentelles 148
2.4.6.3.2 Interpretation der Ergebnisse 149
2.4.6.3.3 Diskussion 155
2.4.6.4 Resümee 157

3 Ternäre Alkalimetallurantelluride 158

3.1 Synthesemethoden 158

3.2 Alkalimetallurantelluride vom Typ A_2UTe_3 160
3.2.1 Die Synthese von K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3 160
3.2.1.1 Chemische Analyse von K_2UTe_3 162
3.2.2 Die Kristallstruktur von K_2UTe_3 163
3.2.2.1 Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse 163
3.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion 167
3.2.3 Zur Existenz der Verbindungen „Na_2UTe_3“ und „Cs_2UTe_3“ 175
3.2.4 Der Einfluß der Ionenradien auf die Stabilität der Vertreter des Li_2MnO_3-Strukturtyps 176

3.3 Alkalimetallurantelluride vom Typ AU_2Te_6 181
3.3.1 Die Synthese und Charakterisierung von KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6 181
3.3.2 Der $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp 187
3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6 193
3.3.3.1 Ergebnisse der Strukturverfeinerung und Diskussion 197
3.3.3.2 Alternative Strukturmodelle für AU_2Te_6 202
3.3.3.2.1 Strukturmodell 1 202
3.3.3.2.2 Strukturmodell 2 207
3.3.3.2.3 Strukturmodell 3 und Diskussion 209

Zusammenfassung 215

Ausblick 220

Anhang 222

Anhang zu Kapitel 1 222
A.1.1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten von Rb_2Te 222
A.1.1.1 ω-Rb_2Te 222
A.1.1.2 α-Rb_2Te 223
A.1.1.3 β-Rb_2Te 228
A.1.2 Berechnung von effektiven Koordinationszahlen 229

Anhang zu Kapitel 2 231
A.2.1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten von $U_{0,9}Te_3$ 231
A.2.2 Überstrukturreflexe von US_3 (Einkristalldaten) 234
A.2.3 FORTRAN77-Texte der wichtigsten Programme zur Bearbeitung der Überstrukturreflexe von US_3 246

Anhang zu Kapitel 3 257
A.3.1 Strukturdaten 257
A.3.1.1 Binäre Verbindungen 257
A.3.1.2 Ternäre Verbindungen 259
A.3.2 Röntgen-Pulverbeugungsdaten der Verbindungen des Typs A_2UTe_3 (A = K, Rb) 261
A.3.2.1 K_2UTe_3 261
A.3.2.2 Rb_2UTe_3 265
A.3.3 Röntgen-Pulverbeugungsdaten der Verbindungen des Typs AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs) 266
A.3.3.1 KU_2Te_6 266
A.3.3.2 RbU_2Te_6 269
A.3.3.3 CsU_2Te_6 271

Literaturverzeichnis 275

Einleitung

Die Strukturchemie ist ein essentieller Bestandteil der modernen Chemie. Eine ihrer wichtigsten Aufgaben ist die Strukturaufklärung, die zur Kenntnis über die Anordnung der Atome im Raum und somit über den Aufbau von Molekülen und Kristallen führt. Dies ist die Grundlage für ein Verständnis der physikalischen Eigenschaften und der Vorgänge bei chemischen Reaktionen. Die Eigenschaften eines Festkörpers lassen sich ohne Kenntnis seiner Struktur nicht deuten. Dies zeigt sich besonders deutlich in den unterschiedlichen Eigenschaften von allotropen oder polymorphen Modifikationen, die aus den gleichen Elementen aufgebaut sind, aber verschiedene Kristallstrukturen besitzen.

Die besonderen Eigenschaften der festen Stoffe besitzen große praktische Bedeutung. Die im alltäglichen Leben, in der modernen Technologie, Medizin und Naturwissenschaft benötigten speziellen Festkörpereigenschaften können nur dann gezielt eingestellt werden, wenn ein Verständnis der Kräfte vorhanden ist, die für den Zusammenhalt der festen Materie verantwortlich sind. Die Theorie der Festkörper vermittelt einen Einblick in die Natur dieser Kräfte zwischen Atomen, Ionen und Molekülen, die sich in den chemischen Bindungsverhältnissen zeigen. Die räumliche Fixierung und periodische Ordnung der Kristallstrukturen ermöglicht eine Vielzahl von Experimenten, bei denen die Richtung bestimmter physikalischer Größen eine wichtige Rolle spielt (z.B. Röntgenbeugungsexperimente). Solche Experimente können aufschlußreiche Erkenntnisse in bezug auf die Bindungsverhältnisse zwischen den Bausteinen der Materie liefern, die auch auf die anderen Aggregatzustände übertragbar sind. Richtungsabhängige Messungen sind jedoch bei Gasen und Flüssigkeiten im allgemeinen nicht möglich.

Die Darstellung, Aufklärung, Beschreibung und Diskussion von Strukturen und Bindungsverhältnissen ist Inhalt dieser Arbeit. Diejenigen Verbindungen, die in ihrer Gesamtheit als Untersuchungsgegenstand dieser Dissertation bezeichnet werden können, erregen dadurch Aufmerksamkeit, daß die chemischen Bindungsverhältnisse meist nicht mit einfachen klassischen Konzepten zu verstehen sind. Die Ursache hierfür liegt in den Elementen Uran und Tellur, von denen mindestens eines in allen untersuchten Verbindungen enthalten ist.

Eine Schwierigkeit, die durch Uran bedingt ist, besteht darin, daß man diesem Element oft keine eindeutige Oxidationsstufe zuordnen kann. Dies wird um so diffiziler in Verbindungen des Urans mit Elementen von relativ gerin-

ger Elektronegativität, wie z.B. Tellur. Es ist dann meist nicht zu entscheiden, ob die 5f-Elektronen des Urans als Valenzelektronen fungieren oder am Atomrumpf lokalisiert sind, wie es bei den 4f-Elektronen der Lanthanoiden in der Regel der Fall ist. Ein Beispiel, in dem sich diese Problematik besonders überzeugend darstellt, ist die nichtstöchiometrische Verbindung $U_{0,9}Te_3$, die in Kapitel 2 behandelt wird.

Das Element Tellur birgt ebenfalls eine gewisse Komplexität, da es sich von den leichteren Chalkogenen vor allem dadurch unterscheidet, daß telluridische Strukturen häufig höherdimensionalen Charakter besitzen und die interatomaren Abstände nicht mehr im Bereich von typischen Bindungslängen liegen. Häufig findet man Abstände zwischen doppeltem Kovalenzradius und doppeltem van-der-Waals-Radius. Hier ist eine Betrachtung mit klassischen Bindungskonzepten, wie z.B. der Zintl-Regel ungenügend.

In der vorliegenden Arbeit werden die strukturellen Grundlagen gelegt, die zur Diskussion der Bindungsverhältnisse erforderlich sind. Die topologischen Gegebenheiten in den untersuchten Kristallstrukturen werden durch unterschiedliche Betrachtungsweisen beleuchtet. Zusätzlich zur Kristallstruktur werden die Ergebnisse von Syntheseexperimenten, chemischen Analysen, physikalischen Messungen und theoretischen Berechnungen zur Diskussion der chemischen Bindung und thermodynamischen Stabilität herangezogen.

1 Alkalimetalltelluride

1.1 Die Synthese der Alkalimetalltelluride

Unter den in der Literatur beschriebenen Synthesetechniken für die Herstellung von Alkalimetallsulfiden, -seleniden und -telluriden kann die als die wichtigste und zuverlässigste bezeichnet werden, bei der Alkalimetall und Chalkogen bei Temperaturen unter -33 °C in flüssigem Ammoniak miteinander zum Chalkogenid reagieren [1], [2], [3]. Dieser Weg wurde auch hier gewählt, nicht zuletzt mit dem Ziel, eine Synthesemöglichkeit zu etablieren, die prinzipiell die Gewinnung aller Alkalimetallchalkogenide (außer den Oxiden) ermöglicht und nicht auf einzelne Verbindungen aus dieser Klasse beschränkt ist. Das Syntheseprinzip beruht u.a. darauf, daß die bei der Reaktion frei werdende Wärme durch den flüssigen Ammoniak aufgenommen wird.

Wärmekapazität: C_p(fl. NH_3, -33°C) = 4,5 J/(g·K) [112];
Verdampfungswärme: $\Delta H_V(NH_3)$ = 1,4 kJ/g [112]

Die stark exotherme Reaktion wird dadurch kontrollierbar.

Eine weitere wichtige Darstellungsmethode ist die Ammonothermalsynthese [4], wobei die Reaktion in überkritischem Ammoniak bei Drücken bis ca. 3 kbar und Temperaturen bis 300°C in Edelstahlautoklaven stattfindet. Die Ammonothermalsynthese eignet sich in erster Linie für die Darstellung von Dialkalimetalldichalkogeniden [5]. Auch Alkoholothermalsynthesen unter milden Bedingungen (z.B. 160 °C) sind für die Darstellung einiger Polychalkogenide, wie z.B. $RbTe_6$, geeignet [6]. Techniken ohne die Verwendung eines Lösungsmittels wurden z.B. für die Synthese von K_2Te_3 [7] und Cs_2Te [8], [9] eingesetzt.

Die Präparation der Alkalimetallchalkogenide in flüssigem Ammoniak besitzt gegenüber den anderen Methoden neben ihrer universellen Einsetzbarkeit den Vorteil, daß aufgrund der niedrigen Temperatur eine kinetische Kontrolle ausgeübt werden kann, welche die Darstellung metastabiler Modi-

fikationen ermöglicht. Von diesem Vorteil wird bei der Synthese des kubischen Dirubidiummonotellurids Gebrauch gemacht (siehe Kap. 1.2.2.1). Ist das gewünschte Produkt thermodynamisch stabil, und auf dem zuletzt genannten Weg nicht direkt darstellbar, so kann es durch Tempern oder Aufschmelzen des gewonnenen metastabilen Produktes bzw. Produktgemisches in die stabile Form überführt werden.

Ein besonderes Problem bei der Synthese von Alkalimetalltelluriden stellt die schwere Löslichkeit der Monotelluride A_2Te in Ammoniak dar: Zu Beginn der Reaktion können sich die Tellurkristallite mit einer passivierenden Schicht aus Monotellurid umgeben, welche den weiteren Reaktionsablauf behindert. Die gleiche Problematik wurde bei der Darstellung von Na_2S schon früh erkannt [3], und durch eine Versuchsanordnung gelöst, welche eine portionierte Zugabe der Natriumlösung erlaubt (siehe Abb. 1.5 in Kap. 1.1.5). Diese Möglichkeit die Passivierung zu vermeiden, wird auch bei den Telluriden verwendet (z.B. [10]).

Bei der Synthese von Dialkalimetallmonochalkogeniden hat deren schwere Löslichkeit aber auch einen Vorteil: Man kann das Alkalimetall im Überschuß einsetzen und denselben anschließend durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak wieder entfernen. Dies setzt voraus, daß hierfür die notwendigen apparativen Bedingungen gegeben sind und das gewünschte Reaktionsprodukt keine Phasenbreite besitzt (siehe Kap. 1.2.2.3).

Die Synthese von Polychalkogeniden erfordert im Gegenteil eine präzise Einwaage der Edukte, denn ein nachträglicher Reinigungsschritt kommt hier nicht in Betracht. (Ein Versuch zur Sublimation von K_2Te_3 schlug fehl.) Hierfür ist wiederum ein gänzlicher Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit notwendig. Auch für die Handhabung der hochempfindlichen Produkte, insbesondere der Dialkalimetallmonotelluride, ist eine vortreffliche Reinheit des verwendeten Schutzgases, sowie das Arbeiten im Hochvakuum bei Drücken unter 10^{-5} mbar unentbehrlich.

Die Synthese von Cs_2Te in flüssigem Ammoniak (bei Normaldruck) führt nach Schewe-Miller [47] zu einem amorphen Rohprodukt. Die Versuche von Klemm und Mitarbeitern, Caesiumchalkogenide in diesem Medium herzustellen, schlugen fehl (siehe auch Kap. 1.1.5). Statt dessen ist Cs_2Te durch Reaktion von Caesiumdampf mit Tellur [8], [11], [9], bzw. von Caesium mit Quecksilbertellurid dargestellt worden [3], [47].

1.1.1 Entwurf der Syntheseapparatur

Für eine Apparatur zur Darstellung der Alkalimetallchalkogenide sind nach Abschnitt 1.1 u.a. folgende Eigenschaften notwendig:

1. Das Arbeiten mit reinem und absolut trockenem flüssigem Ammoniak muß möglich sein, ohne daß die Arbeitssicherheit gefährdet wird.

2. Es muß die Möglichkeit der portionierten Zugabe von ammoniakalischer Alkalimetallösung zu einer Tellursuspension bestehen.

3. Die Edukte müssen ohne Kontamination in definierter Menge in die Apparatur eingeführt und dort vollständig miteinander zur Reaktion gebracht werden können.

Der verwendete Ammoniak (2.8, Firma Messer Griesheim) wird zur Reinigung durch eine mit Natronkalk gefüllte Säule geleitet und in ein Vorratsgefäß mit Natrium einkondensiert (siehe Abb. 1.1). Dadurch werden letzte Sauerstoff- und Wasserspuren entfernt. Als Kältemischung wird ein Gemisch von Ethanol und festem Kohlendioxid verwendet. An das Vorratsgefäß ist ein Einweg-Überdruckventil aus Glas mit innerem Schliff angeschlossen. Das Ventil enthält wasserfreies Glycerin als Sperrflüssigkeit und ermöglicht ein kurzzeitiges Evakuieren des betreffenden Volumens.

Der Ammoniakvorrat kann mehrere Monate aufbewahrt werden. Die Lösung wird mit Argon überschichtet, damit kein lange andauernder Unterdruck im Gefäß herrscht, der bewirken kann, daß die Sperrflüssigkeit langsam durch das geschlossene Ventil gesaugt wird und Luft ins System kommt. Das Vorratsgefäß ist separat handhabbar und kann an die eigentliche Syntheseapparatur angeschlossen werden.

Die Abbildungen 1.2.a und 1.2.b zeigen zwei unterschiedliche Apparaturen, die beide die oben genannten Bedingungen erfüllen. Die Instrumente bestehen aus jeweils zwei Teilen, von denen der obere zur Aufnahme des Alkalimetalls dient, der untere aber mit dem Chalkogen beschickt wird und als Reaktionsraum fungiert. Beide Teile besitzen Kühlmäntel, die das Einkondensieren des Ammoniaks ermöglichen. Die ammoniakalische Alkalimetallösung kann durch die Fritte **5** und das innere Rohr **6** in den Reaktionsraum tropfen.

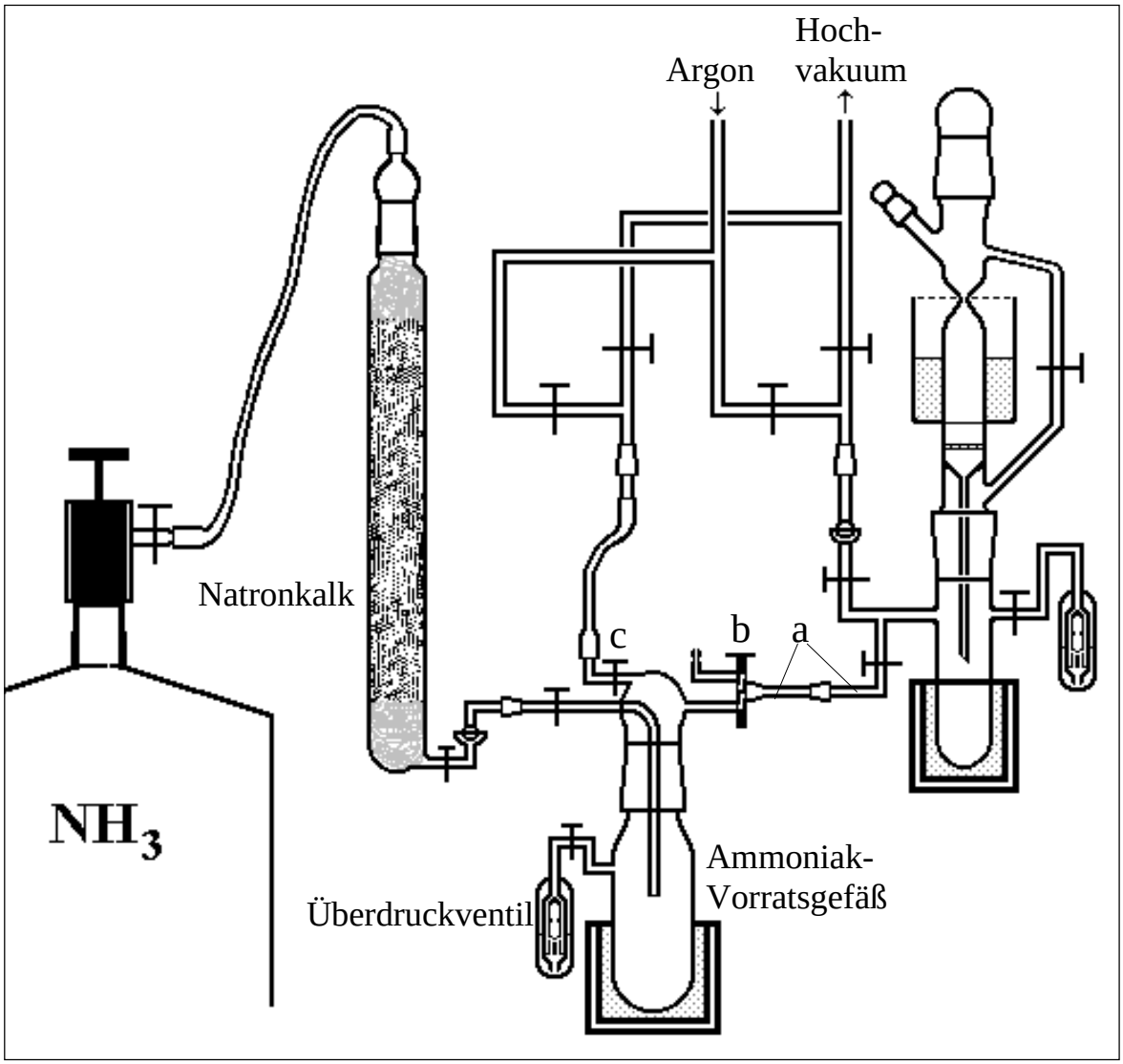


Abbildung 1.1 Versuchsaufbau für die Synthese von Alkalimetallchalkogeniden in flüssigem Ammoniak;

Beim Anschließen des Ammoniak-Vorratsgefäßes an die Syntheseapparatur kann der mit Luft gefüllte Zwischenraum **a** unter Verwendung des Dreiwegehahns **b** mit Argon durchspült werden. Der Hahn c ermöglicht das Evakuieren des Vorratsgefäßes zur Entfernung des Argons unmittelbar vor Beginn der Synthese (vgl. Kap. 1.1.3.1).

Das in Abbildung 1.2.a dargestellte Glasgerät wurde zuerst konstruiert. Es besitzt zwei geschlossene Kühlmäntel. Man benötigt für den Betrieb einen Kryostaten, der Temperaturen unter -50°C erreicht und eine genügend große Kühlkapazität besitzt. Für die vorliegende Arbeit wurde der Ultra-Kryomat vom Typ K40DW (380 V, 800 W; Dr. R. Wobster KG, Messgeräte-Werk Lauda) benutzt, dessen Tank etwa 10 l Ethanol als Kühlflüssigkeit faßt.

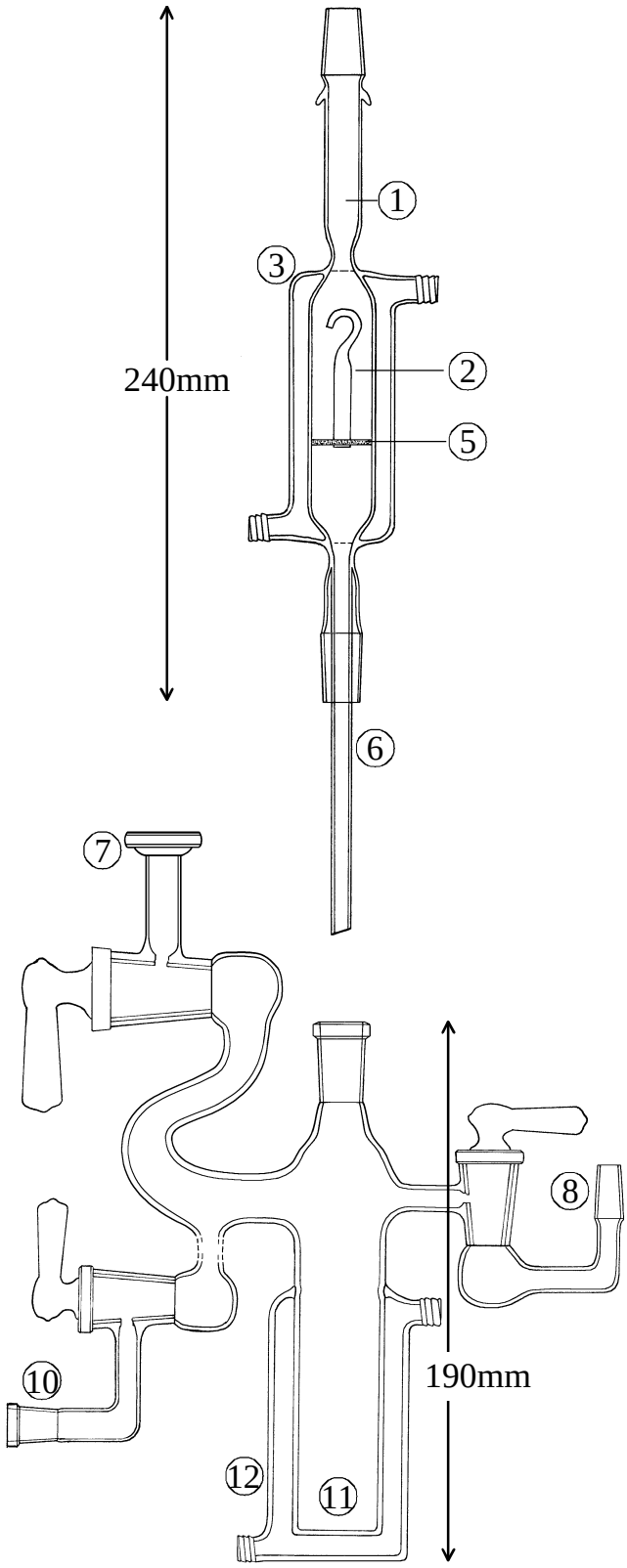


Abbildung 1.2.a Glasapparatur zur Synthese von Alkalimetallchalkogeniden in flüssigem Ammoniak, Version 1; Erläuterungen siehe Text

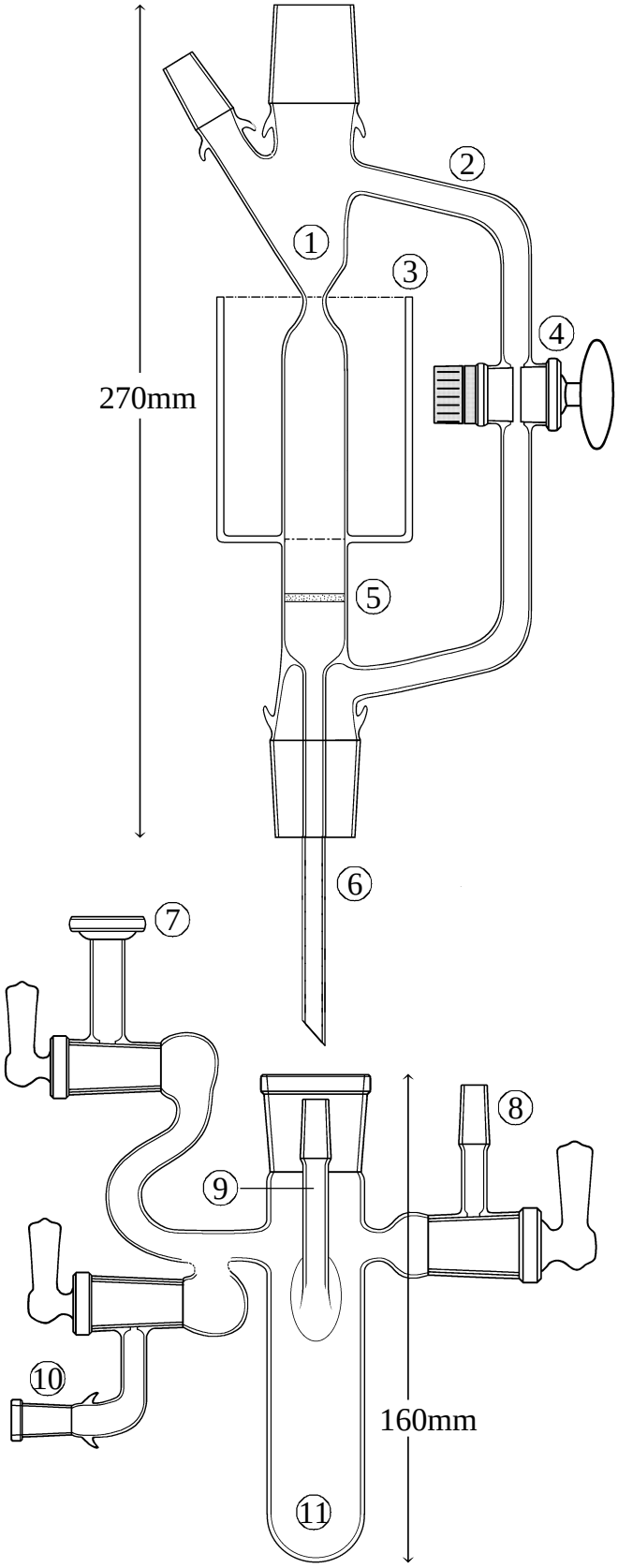


Abbildung 1.2.b Glasapparatur zur Synthese von Alkalimetallchalkogeniden in flüssigem Ammoniak, Version 2; Erläuterungen siehe Text

Syntheseversuche zeigten, daß der in Abb. 1.2.a dargestellte Aufbau noch Mängel aufweist, die folgende Verbesserungen notwendig machten:

Zunächst wurde statt des geschlossenen Kühlmantels im oberen Teil des Apparats ein offener verwendet, weil das Kühlen mit einer Kältemischung bequemer durchführbar ist und die Steuerung der Ammoniakkondensation, und somit der tropfenweisen Zugabe des Alkalimetalls, über den Zulauf an Kühlflüssigkeit nicht befriedigend war. Insbesondere zu Beginn der Reaktion entstanden deshalb häufig Monochalkogenide, die im weiteren Syntheseverlauf nicht wieder gelöst werden konnten. Der Kühlmantel für den Reaktionsraum **11** wurde weggelassen um auch hier mit einer Kältemischung zu arbeiten. Dies ermöglichte es auch, einen variablen Bereich des Reaktionsraums zu kühlen. Der Kühlmantel des oberen Bereiches wurde außerdem in der zweiten Anfertigung über der Fritte angebracht, damit gasförmiger Ammoniak nicht unterhalb der Fritte kondensieren kann, wodurch das Lösen des Alkalimetalls häufig verlangsamt worden war. Ein äußeres Druckausgleichsrohr mit eingebautem Durchgangshahn bietet dem Ammoniak einen zweiten Weg in den oberen Teil der Apparatur. Wird der Hahn geschlossen, baut sich eine Druckdifferenz zwischen den durch die Fritte getrennten Räumen auf, welche, je nach Temperaturunterschied, entweder zum raschen Durchziehen der oben stehenden Flüssigkeit führt oder aber das Tropfen derselben durch die Fritte absolut verhindert. Man kann also zu Beginn der Synthese die Portionen des Alkalimetalls sehr genau steuern und die letzten Mengen Alkalimetall gegen Ende der Synthese in kurzer Zeit quantitativ in den Reaktionsraum überführen.

Eine weitere wichtige Veränderung ist der Einfüllstutzen für das Chalkogen, dessen erforderliche Stoffmenge in der Regel erst nach der Einwaage des Alkalimetalls bekannt ist. Das Chalkogen kann im Argongegenstrom mit einem Trichter in den Reaktionraum eingebracht werden. Früher wurde zu diesem Zweck der gesamte obere Teil der älteren Apparatur abgehoben und mit Argon durchspült, während der Reaktionsraum, ebenfalls bei ausströmendem Argon, mit dem Edukt beschickt wurde. (Zum Beschicken der Syntheseapparatur mit den Edukten siehe Kap. 1.1.2 und 1.1.3.)

Die bisher genannten Veränderungen an der ersten Version der Syntheseapparatur bedeuten, außer den genannten Verbesserungen, eine Verminderung des Zeitaufwands für die eigentliche Synthese von ca. 6 auf 1 bis 2 Stunden. Am oberen Ende des Glasapparates sind ein 14-mm- und ein 29-mm-Kernschliff zueinander gewinkelt angeschmolzen worden, so daß der Versuchsaufbau für die Verwendung von Ampullen verschiedener Größe ausgerüstet ist. Auf diese Weise wird auch das Öffnen einer angeritzten Glas-

ampulle mit einem flüssigen Glastropfen ermöglicht, ohne daß die Gefahr einer Kontamination durch Luft oder Feuchtigkeit besteht.

1.1.2 Beschaffenheit der Edukte und Rahmenbedingungen für die Synthese der Alkalimetalltelluride

Die Entstehung passivierender Monotelluridchichten auf der Oberfläche der Tellurpartikel bei der Zugabe der Alkalimetallösung wird durch Bildung löslicher Polytelluride vermieden. Damit diese entstehen können, muß die Dosierung des Alkalimetalls zunächst sehr vorsichtig erfolgen. Ebenso wichtig ist eine große reaktionsfähige Oberfläche des Tellurs. Damit zu Beginn der Alkalimetallzugabe ein Überangebot an Tellur herrscht, wird das Element in Form feinen Pulvers eingesetzt. Dieses wurde durch vorsichtiges Verreiben in einem Porzellanmörser aus grobkristallinem Material (Alfa, 99,99999 %; Fluka, 99,999 %) hergestellt. Die zuvor unter Benzin bzw. Petroleum aufbewahrten Metalle Natrium und Kalium wurden von ihrer Oxidschicht befreit und zunächst im Hochvakuum getrocknet, um sämtliche Kohlenwasserstoffreste zu entfernen. Hierbei wurde Natrium 1 Tag bei 90 °C, Kalium 2 Tage bei 50 °C gehalten. Anschließend wurden die Metalle im Hochvakuum destilliert und in Duran-Glasampullen eingeschmolzen. Hierzu diente das in Abb. 1.3 dargestellte Gerät.

Für die Reinheit des Kaliums ist ein längeres Trocknen vor der Destillation wichtig, da einige Bestandteile des Petroleums sich bei der Destillation nur schwer vom Metall trennen lassen.

Die Ampullen des Destillationskolbens besitzen ein Fassungsvermögen von 1 bis 2 g Alkalimetall (Ampullenvolumen ≈ 1,7 ml), wurden aber oft mit weniger als 1 g gefüllt, um, insbesondere bei der Herstellung von Polytelluriden, keine zu großen Produktmengen zu erhalten. Der Reaktionsraum der Syntheseapparatur ist für eine Produktmasse von maximal ca. 6 g ausgelegt. Rubidium wurde in Ampullen von 2 bis 10 g bezogen (Chempur 99,9 %) und durch Destillation (s.o.) in kleinere Ampullen umgefüllt. Caesium (Chempur 99,95 %) wurde in käuflichen 2-g-Ampullen eingesetzt.

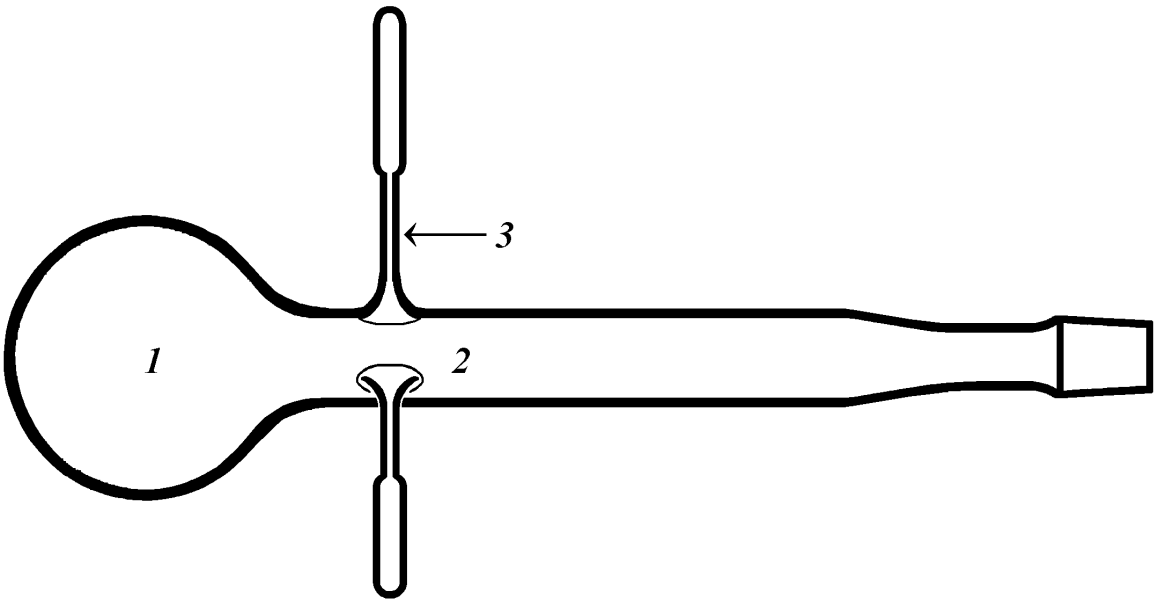


Abbildung 1.3 Der Duran-Glaskolben mit 3 angesetzten Ampullen ist für die Destillation der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Rubidium im Hochvakuum geeignet. Die Verbindung zur Vakuumapparatur wird über ein Übergangsstück mit Kugelschliff hergestellt. Das im Raum ***1*** befindliche Metall wird durch gleichmäßiges Erwärmen des Rundkolbens verdampft. Es kondensiert im Rohr ***2***, und man leitet es durch Kippen und Drehen des Gerätes in die Ampullen, welche an den Stellen ***3*** abgeschmolzen werden.

Die Beschickung mit den Edukten kann im Argon-Gegenstrom an der Vakuumapparatur oder auch in einer Argon-Handschuhbox erfolgen. Die Reinigung des an der Vakuumanlage zur Verfügung stehenden Argons erfolgt durch Molekularsieb, BTS-Katalysator (Firma BASF) und Phosphorpentoxid. Zusätzlich wird das Schutzgas durch eine flüssige Kalium-Natrium-Legierung (Molenbruch x(K) = 2/3) geleitet, um die Reinheit zu überprüfen bzw. letzte Sauerstoff- und Wasserspuren zu beseitigen.

Das Filtersystem der verwendeten Handschuhbox (Firma Braun) besteht aus Molekularsieb und BTS-Katalysator. Nur bei sehr sauberer Argonatmosphäre (frisch regenerierte Filter) kann hier mit Alkalimetallen und Alkalimetallmonotelluriden problemlos gearbeitet werden. Alle verwendeten BTS-Katalysatoren wurden bei Raumtemperatur betrieben und zur Regenerierung bei ca. 200°C mit Wasserstoff reduziert (Ar-H_2-Gemisch im Fall der Handschuhbox-Atmosphärenfilter).

1.1.3 Das Syntheseprogramm

1.1.3.1 Durchführung der Synthese

Die das Alkalimetall enthaltenden Glasampullen werden unter Argon geöffnet und in den Raum **1** des oberen Teils der Syntheseapparatur (Abb. 1.2.b) gebracht. Durch Erwärmen gelangt das Metall auf die Glasfritte **5**. Hierbei kann Evakuieren hilfreich sein. Vorsicht ist bei den Metallen Rubidium und Caesium geboten, weil durch Erwärmen und Evakuieren leicht geringe Mengen an die Glaswand sublimieren und so als Edukt verlorengehen können. Die notwendige Chalkogenmenge wird durch Rückwägung der Ampullenreste unter Argon bestimmt[1] und in Form feinen Pulvers über den Einfüllstutzen **9** im Ar-Gegenstrom in den Reaktionsraum **11** gegeben. Nach Evakuieren[2] über den Kugelschliff **7** wird durch **10** Ammoniak zuerst in **11** kondensiert. Der Kühlmantel **3** erlaubt ebenfalls das Einkondensieren von NH_3 auf die Glasfritte **5**, wobei das Alkalimetall gelöst wird. Die Lösung kann durch Betätigen des Hahns **4** am Druckausgleichsrohr **2** in kleinen Dosen durch das innere Glasrohr **6** unter schnellem Rühren in den Reaktionsraum **11** befördert werden, so daß ein Überangebot an Chalkogen herrscht. Dies führt zur Bildung löslicher Polychalkogenide, so daß weiteres Alkalimetall nun sowohl mit Chalkogen, als auch mit den in Lösung befindlichen Polychalkogenidanionen reagieren kann, ohne daß es zu Passivierung kommt. Das Anschließen eines Überdruckventils an **8** ermöglicht die Abtrennung des Ammoniak-Vorratsgefäßes von **10**.

Nach vollständiger Reaktion kann man den Ammoniak wieder in das Vor-

---

[1] Wird das Einbringen des Alkalimetalls nicht in der Argonbox durchgeführt, erfolgt die Rückwägung der Ampullenreste in einem mit Argon gefüllten Polyethylengefäß mit definiertem Innenvolumen. Die hierbei bestimmte Masse muß um die Masse des durch die Ampullenreste verdrängten Argons (ca. 1 mg) korrigiert werden. Die Volumenbestimmung der Ampullenreste erfolgte mit 2-Propanol.

[2] Auch das Argon im Ammoniak-Vorratsgefäß muß entfernt werden, damit die Kondensation des Ammoniaks durch das schwerere Gas nicht verlangsamt wird. Dies geschieht durch mehrmaliges kurzzeitiges Evakuieren (über Hahn **c** vgl. Abb. 1.1), während der flüssige Ammoniakvorrat gut mit Kältemischung gekühlt wird. Ein Einfrieren des Ammoniaks ist nicht empfehlenswert, weil dann zu lange der Atmosphärendruck auf der Sperrflüssigkeit des Einwegventils lastet.

ratsgefäß zurückkondensieren oder durch eines der Überdruckventile abdampfen lassen. Anschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Hierbei sollte das Reaktionsgefäß nicht über 150 °C erwärmt werden, damit keine Reaktion mit der PTFE-Ummantelung des Magnetrührkerns eintritt (Bildung von Alkalifluoriden). Eine gründliche Trocknung des Produktes, ggf. über mehrere Stunden, ist wichtig, um adsorbierten Ammoniak zu entfernen. Dies spielt vor allem dann eine Rolle, wenn eine thermische Behandlung nachfolgt.

1.1.3.2 Thermische Behandlung der Rohprodukte

1. Alkalimetallmonochalkogenide A_2X können, ggf. nach Extraktion (s.u.), bei 200 bis 400 °C getempert werden, um amorphe Anteile in kristalline umzuwandeln und das Kristallitwachstum zu beschleunigen; dies spiegelt sich in schmäleren Röntgenbeugungslinien wieder.

2. Niedrig schmelzende Polytelluride (z.B. K_2Te_3) sind nach der Synthese meist in ausgeheitzten Kieselglas- oder Duran-Ampullen aufgeschmolzen und rasch abgekühlt worden. Hierbei wird das Produkt homogenisiert, und die Schmelzreguli sind aufgrund ihrer geringen Oberfläche wenig oxidationsempfindlich. Sie können dann bequem als Edukte in Schmelzflußreaktionen (siehe Kap. 3) eingesetzt werden.

3. Bei einigen Polychalkogeniden (z.B. K_5Se_3, NaTe) ist das gewünschte Produkt erst durch Wärmebehandlung zugänglich, weil sich in flüssigem Ammoniak metastabile Gemische aus zwei Nachbarphasen bilden. Es können auch metastabile Modifikationen (z.B. α-K_2Te_2,) entstehen, die sich erst durch Erwärmen irreversibel in die jeweils stabile Form (z.B. β-K_2Te_2, α-Rb_2Te) überführen lassen.

1.1.3.3 Reinigung der Monochalkogenide

Im Fall der Darstellung eines Dialkalimetallmonochalkogenids wird das Alkalimetall meist im Überschuß eingesetzt. Zur späteren Entfernung des überschüssigen Metalls bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Das Alkalimetall kann durch Erhitzen im dynamischen Vakuum (200 bis 400 °C) absublimiert bzw. -destilliert werden. Diese Methode stetzt einen Druck unter 10^{-5} mbar voraus. Metastabile Zustände gehen meist verloren.

2. Der Überschuß kann mit Hilfe eines Extraktionsapparats durch flüssigen

Ammoniak wieder herausgelöst werden. Ein solches neuentworfenes Gerät ist in Abbildung 1.4 dargestellt und kann wie die Syntheseapparatur an das Ammoniakvorratsgefäß (siehe Abb. 1.1) angeschlossen werden. Diese Methode wurde in dieser Arbeit meistens verwendet, da sie zur Reinigung von ω-Rb_2Te (s.u.) notwendig ist und der Extraktionsprozeß steuerbar ist. Die Handhabung ist durch die Erläuterungen in den vorangegagenen Kapiteln ausreichend beschrieben.

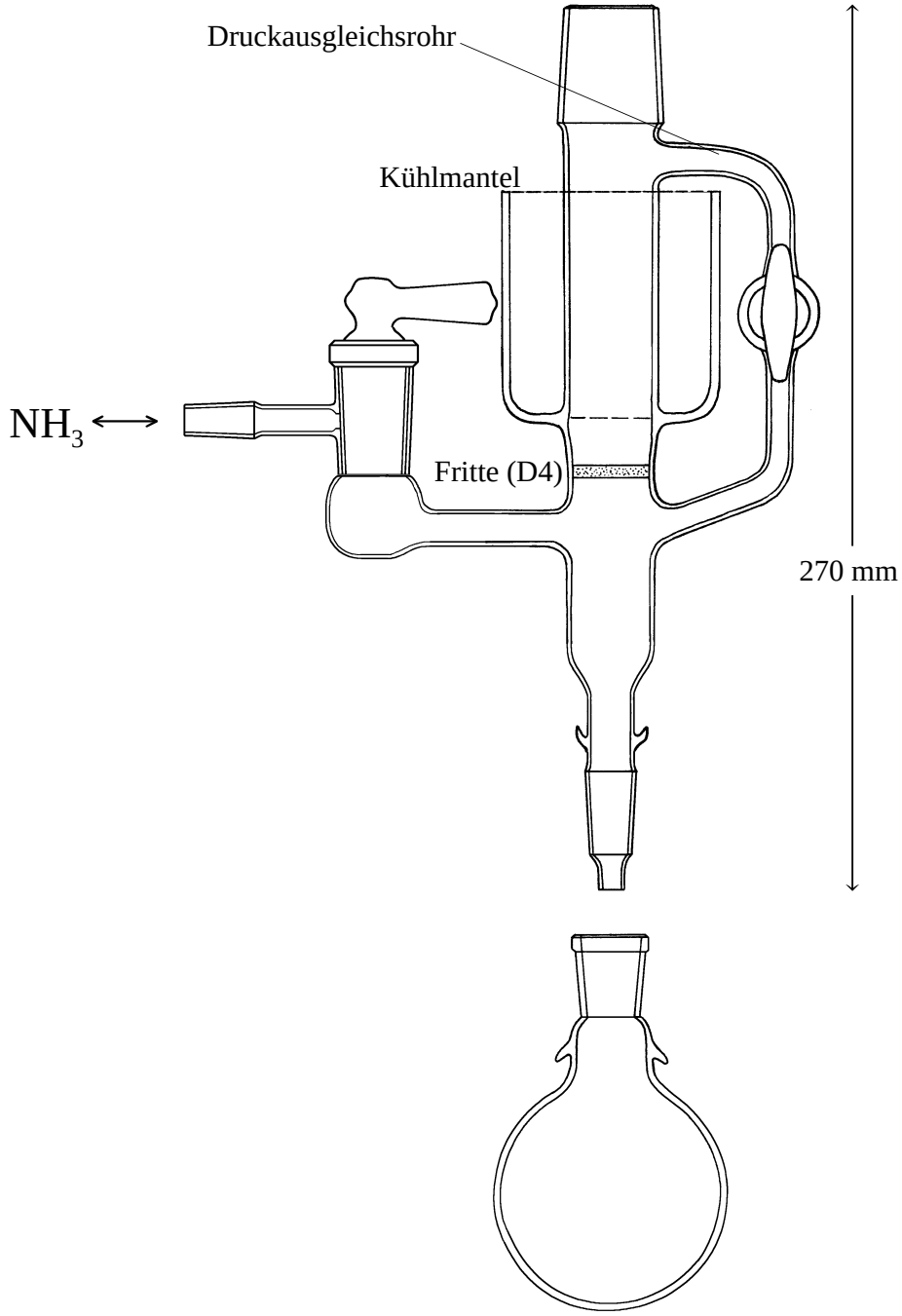


Abbildung 1.4 Glasapparatur zur Extraktion mit flüssigem Ammoniak

1.1.4 Übersicht über die Syntheseexperimente und Charakterisierung der Produkte

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Alkalimetallchalkogenide sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt. Sie wurden mit den oben beschriebenen Versuchsanordnungen synthetisiert. Hierbei wird zwischen den Apparaturen a und b unterschieden (vgl. Abbildungen 1.2.a und 1.2.b). Auch in bezug auf die Weiterbehandlung der Rohprodukte sind in der Tabelle Bemerkungen enthalten.

Zur röntgenographischen Charakterisierung wurden Guinier-Filmaufnahmen von Kapillar- und Flachpräparaten angefertigt, welche zeigen, daß mit der angewandten Synthesetechnik alle Verbindungen röntgenographisch rein dargestellt werden können.

Zur weiteren Charakterisierung der Produkte wurde die Differenzthermoanalyse (DTA) herangezogen. Hierzu wurde das Simultan-Thermo-Analysen-Gerät STA 409 der Firma Netzsch verwendet. Die Proben wurden unter Argon in ausgeheizte Kieselglasampullen (äußerer Durchmesser ca. 5,5 mm) gefüllt, welche anschließend im Hochvakuum zugeschmolzen und dem jeweiligen Temperaturprogramm ausgesetzt wurden.

Die Zusammensetzung wurde bei einigen Telluriden zusätzlich durch Röntgenmikroanalyse (EDX, energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse) am Rasterelektronenmikroskop kontrolliert. Für die Untersuchung der luftempfindlichen Substanzen stand ein Schleusensystem zur Verfügung, welches die Beladung der zylindrischen Schleusen (ca. 3 cm Durchmesser, ca. 8 cm Länge) in der Argon-Handschuhbox erlaubt. Um gute Meßwerte zu erhalten, benötigt man bei dieser Methode Standardsubstanzen, die die betreffenden Elemente in definierten Verhältnissen enthalten. Als Standardverbindungen wurden Präparate der kongruent schmelzenden Alkalimetalltelluride K_2Te_3, Rb_2Te_3 und Cs_2Te_3 verwendet, deren Zusammensetzung anhand einer DTA genau überprüft wurde. Der lineare Zusammenhang zwischen der Intensität der gemessen Spektrallinien und der Elementkonzentration ist jedoch aufgrund von Linienüberlagerungen oft nicht gegeben. Zudem muß erwähnt werden, daß die Ergebnisse der Einzelmessungen meist sehr stark streuen, wodurch eine große Zahl von Messungen notwendig wurde. (Beispielsweise wurden am Cs_2Te_3-Standard 45 Punktmessungen durchgeführt.)

Tabelle 1.1 Auflistung und Charakterisierung der präparierten Alkalimetallchalkogenide

Verbindung	Synthese-Apparatur (Abb. 1.2.a bzw. 1.2.b)	Behandlung des Rohproduktes [a]	EDX		DTA (Signale beim Aufheizen) [a]	
			ν(Te)	$\pm^{95}\delta$ [b]	Extr. Onset	Peakmaxima
Na_2Te	a, b	E u./o. T 300				
NaTe	a	T 220				
$NaTe_3$	a	—				
K_2S	b	E				
K_5Se_3	b	T 450				
K_2Te	a, b	E u./o. T 250				
K_2Te_2	b	A 470	1,01	±0,01	438	448±6 (beim Abkühlen 2 Signale)
K_2Te_3	a, b	A 450	2,9	±0,2	419	432±2
Rb_2Te	b	s. Kap. 1.2.2.1 und 1.2.2.3			654, 718, 857	660±1, 745±2, 880±2
Rb_2Te_2	b	—			322, 368, 378, 440	329±6, 372±6, 387±6, 455±6
Rb_2Te_3	b	A 450	3,0	±0.1	404	419±4
Cs_2Te	b	E u./o. T 300 s. Kap. 1.1.5			449, 640	460±6, 677±6 (bis 840 gemessen)
Cs_2Te_3	a, b	A 420	3,0	±0,2	387	398±4

[a] Temperaturen in °C; Abkürzungen: E: Extraktion, T: Tempern, A: Aufschmelzen
[b] Die Fehlerangaben $^{95}\delta$ beziehen sich auf den Mittelwert des stöchiometrischen Koeffizienten des Tellurs ν(Te) in der Formel $A_{\nu(A)}Te_{\nu(Te)}$

Die Fehlerangaben in Tabelle 1.1 berücksichtigen die Zahl der Messungen durch die „Quantile“ c(n), welche für das Konfidenzniveau 95 % aus der Studentschen t-Verteilung ermittelt wurden. [12].

$$^{95}\delta = \frac{c(n) \cdot \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \qquad \text{(Gl. 1.1)}$$

$^{95}\delta$ Fehler mit 95 % Zuverlässigkeit
σ_{n-1} Stichprobenstandardabweichung
n Zahl der Meßwerte

Die Aussagekraft der EDX-Messungen ist hier relativ gering. Dennoch werden diese Analysenergebnisse mit aufgenommen, da sie zu einem stimmi-

gen Gesamtbild für die Charakterisierung der untersuchten Verbindungen beitragen.

Zusätzliche Angaben über die Darstellung der Verbindungen Rb_2Te und Cs_2Te werden in den Kapiteln 1.2.2 bzw. 1.1.5 gemacht.

1.1.5 Ergänzungen zur Synthese von Cs_2Te

Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Caesium (28,4 °C) waren, den Angaben von Klemm et al. [3] zur Folge, bei der Synthese von Caesiumtellurid in flüssigem Ammoniak Schwierigkeiten aufgetreten, während nach Schewe-Miller [47] die Synthese durchführbar ist, aber zu einem amorphen Produkt führt. Bei den früheren Experimenten [3] „quoll das Metall bei der Zugabe von Ammoniak auf, so daß es durch die Fritte“ der in Abbildung 1.5 dargestellten Apparatur „hindurchging und nicht mehr portionsweise in das Reaktionsgefäß zu bringen war“ [3].

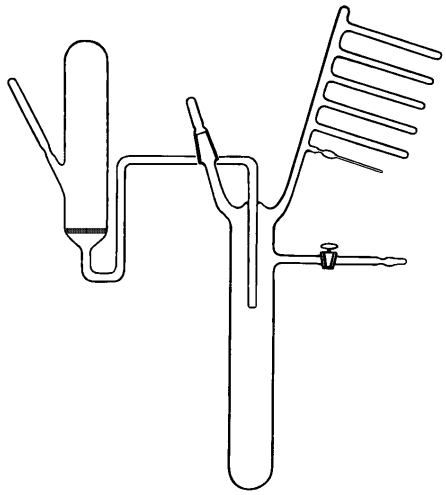


Abbildung 1.5 Apparatur zur Darstellung von Alkalimetallchalkogeniden nach Klemm, Sodomann und Langmesser [3]

Na_2S konnte mit dieser Apparatur dargestellt werden, da sie durch Saugheberwirkung die portionierte Zugabe des Alkalimetalls ermöglicht.

Für die Darstellung der Caesiumchalkogenide war das Gerät nicht geeignet.

Es wird im Folgenden beschrieben, wie sich die Eigenschaften des Caesiums bei den eigenen Experimenten bemerkbar machten und sich Probleme vermeiden lassen.

Man denke sich folgenden Zustand: Die Syntheseapparatur (Abb. 1.2.b, Kap. 1.1.1) ist mit dem Ammoniakvorratsgefäß verbunden, Tellurpulver befindet sich im Reaktionsraum **11**, festes Caesiummetall über der Fritte **5**. Nun

wird Ammoniak in **11** einkondensiert, um die Tellursuspension herzustellen. Bereits während dieses Arbeitsschrittes verflüssigt sich das Caesium durch den Kontakt mit den geringen Mengen gasförmigen Ammoniaks, welche durch Diffusion in den Raum über der Fritte gelangt sind. Dabei durchdringt das flüssige Metall die Fritte jedoch nicht. Erst nachdem genügend Ammoniak in **11** einkondensiert ist und nun auch im oberen Teil gekühlt wird, schäumt das Caesium deutlich auf und beginnt die Fritte zu durchdringen. Mit Hilfe des Hahns **4** im Druckausgleichsrohr **2** kann vermieden werden, daß die entstehende Lösung den Glasfilter zu früh passiert: Je weiter der Hahn zugedreht wird, desto mehr Gas strömt durch die Fritte hindurch in den gekühlten Bereich, wo sich das Caesium befindet. Durch diese stufenlose Regelung kann auch vermieden werden, daß durch zu heftiges Aufwallen geringe Mengen der Alkalimetallösung in den Raum **1** gelangen.

1.2 Die Kristallstrukturanalyse von Rb_2Te

Die Kristallstrukturanalyse wurde an Pulverproben durchgeführt. Neben Guinier-Filmaufnahmen wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit Quarz-Kristallmonochromator ($\lambda(CuK_{\alpha 1}) = 154{,}056$ pm) Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen. Die Intensitätsmessung erfolgte mit einem ortsempfindlichen Detektor OED50S der Firma Braun, der mit einem Argon-Methan-Gemisch betrieben wurde. Das Goniometer beruht auf dem Gerätetyp MZ4 der Firma Seifert. Für die Auswertung der Diffraktogramme wurden die Programme FORMFIT [30], WIN-RIETVELD [31] und GSAS [32] verwendet.

Das Rubidiumtellurid wurde in Kieselglaskapillaren von 0,2-0,3 mm Außendurchmesser gefüllt. Das Präparat kann mit Kieselglaspulver verdünnt werden, um den Absorptionskoeffizienten der Probesubstanz zu senken. Das Befüllen der Kapillaren wird dadurch ebenfalls erleichtert. Für die Untersuchungen mit der Guinierkamera und bei linienarmen Diffraktogrammen wurde Silicium als interner Standard beigemischt. Aufgrund der Empfindlichkeit der untersuchten Verbindung und elektrostatischer Aufladungen in der Ar-

gon-Handschuhbox bot das Befüllen der Kapillaren einige Schwierigkeiten, denn meist tritt schon innerhalb von Minuten Verfärbung ein, welche die Oxidation zu Polytelluriden anzeigt. Es stellte sich heraus, daß die Verfärbungen besonders dann auftreten, wenn direkter Kontakt der Probe mit Gegenständen, wie z.B. einem Achatmörser besteht und auf Reaktion mit oberflächlichen Adsorbaten zurückzuführen sind. Da man einen Achatmörser nicht heiß in die Schleuse der Handschuhbox stellen kann (Rißbildung), wurden die „Luft-Adsorbate“ entfernt, indem man ein großes Stück Natrium in der Handschuhbox in die Reibschale des Mörsers drückte und einige Stunden lang dort beließ. Danach wurde das Natrium wieder sorgfältig entfernt.

1.2.1 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von w-Rb_2Te

Der Guinierfilm des aus flüssigem Ammoniak gewonnenen und mit der in Abbildung 1.4 dargestellten Extraktionsapparatur gereinigten „Rohproduktes“ zeigt Beugungslinien, die sich kubisch indizieren lassen. Die Vermutung, daß es sich bei der Kristallstruktur um den anti-Flußspat-Typ handelte, erwies sich als richtig: Ein Vergleich mit den Beugungsdiagrammen von K_2Te und Na_2Te, die erwiesenermaßen in diesem Typ kristallisieren [2], konnte dies bereits bestätigen. Die Kristallstruktur wurde mit dem Programm WIN-RIETVELD [31] in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ verfeinert (siehe Tab. 1.2).

Die Atome besetzen die in Tabelle 1.3 aufgeführten speziellen Positionen. Es konnte (durch Freigabe der Besetzungsparameter) keine Abweichung von der Stöchiometrie 2:1 festgestellt werden. Neben dem Gitterparameter wurden auch die thermischen Auslenkungsparameter verfeinert (Tab. 1.3), deren Absolutwerte hier (wegen fehlender Absorptionskorrektur) kaum physikalische Bedeutung besitzen, sondern lediglich zum relativen Vergleich untereinander dienen sollen.

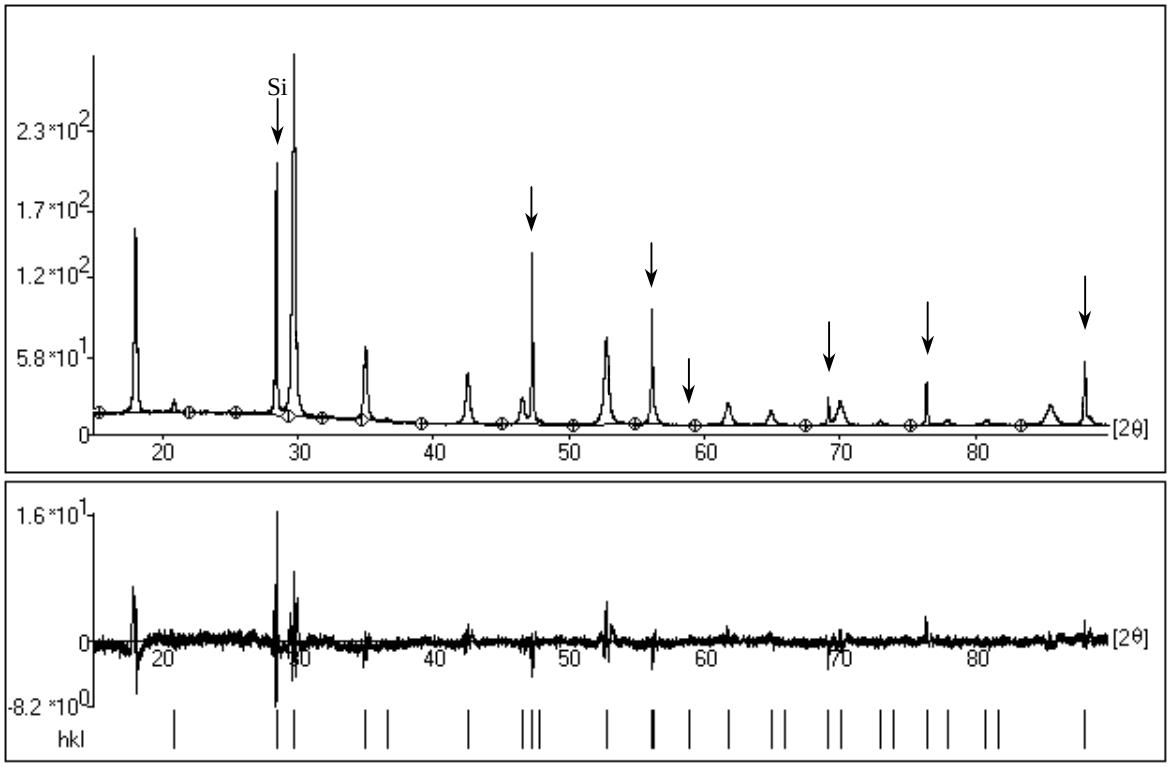


Abbildung 1.6 Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von ω-Rb_2Te (WIN-RIETVELD [31]), Die Silicium-Reflexlagen sind durch Pfeile markiert.

Für die Anpassung der Reflexprofile wurde eine pseudo-Voigt-Funktion gewählt. Danach ist die Halbwertsbreite der Rb_2Te-Reflexe in Abhängigkeit des Beugungswinkels zu

$$H = \sqrt{0{,}66(2)\tan^2\theta - 0{,}07(1)\tan\theta + 0{,}039(2)}\,°$$

bestimmt worden.

Die Parameter für das beigemischte Silicium wurden bei der Verfeinerung ebenfalls freigegeben, werden aber hier nicht aufgeführt, da sie keine neue Information beinhalten. Die Anpassung des Untergrundes erfolgte durch lineare Interpolation. In Abbildung 1.6 sind die Reflexe des Siliciums durch Pfeile markiert und schon an der geringeren Linienbreite zu erkennen.

Tabelle 1.2 Kristall- und Meßdaten von ω-Rb_2Te (Fehlerangaben sind 3σ)

Meßtemperatur	293 K
Gitterparameter	a = 849,02(3) pm
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Elementarzellvolumen (10^6 pm^3 = 1 Å^3)	612,00(6)·10^6 pm^3
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Berechnete Dichte	3,2401(3) g/cm^3
Farbe des Pulvers	grüngelb
Gesamtzahl der gemesenen Reflexe	21
Meßbereich ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung)	10 ° < 2θ < 94°
Schrittweite	2θ = 0,01 °
Meßdauer	31 h
Absorptionskorrektur	keine
Untergrundkorrektur	lineare Interpolation
Reflexprofilfunktion	pseudo-Voigt
Nullpunktverschiebung	Δ2θ = -0,017(3)
Zahl der verfeinerten Parameter (Rb_2Te+Si)	18
Gütefaktoren für die Verfeinerung[a)]	R_p = 3,79; R_{wp} = 4,87

a) $R_p = \sum|I_o - I_c| / \sum|I_o|$, $R_{wp} = \sum w|I_o - I_c|^2 / \sum wI_o^2$, $w = \sigma^{-1}$

Tabelle 1.3 Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter von ω-Rb_2Te

Atom	Wyck.-Pos.	SOF	x	y	z	β (pm)[a)]
Rb	8c	1	0,25	0,25	0,25	89(3)
Te	4a	1	0	0	0	33(3)

a) $\beta = 2\pi^2 U a^*$

1.2.2 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von a-Rb_2Te

1.2.2.1 Thermische Vorbehandlung und Phasenumwandlung von w-Rb_2Te

Erwärmt man das aus flüssigem Ammoniak erhaltene Rohprodukt über ca. 200 °C, so wandelt sich das kubische ω-Rb_2Te langsam monotrop in orthorhombisches α-Rb_2Te um, ohne daß sich das Aussehen des Produktes ändert. α-Rb_2Te stellt die bei Raumtemperatur stabile Rb_2Te-Modifikation dar. Durch Steigern der Temperatur kann der Umwandlungsprozeß beschleunigt werden.

In Abbildung 1.7.a ist die Aufheizkurve einer Differenzthermoanalyse wiedergegeben. Man erkennt eine verzögerte Umwandlung in die α-Modifikation, die bei ca. 470 °C endet (bei einer Aufheizrate von 5 °C/min). Die Abkühlkurve in Abbildung 1.7.b beweist, daß die Umwandlung in die α-Modifikation irreversibel ist.

Dreitägiges Tempern des Rohproduktes bei 280 °C führte zu *nicht* vollständiger Umwandlung: Durch röntgenographische Mehrphasenanalyse (Rietveld-Verfeinerung, Programm WIN-RIETVELD [31]) wurde der Anteil an kubischer Modifikation zu 4,1 Gew.-% bestimmt. Bei Raumtemperatur konnte nach 7 Monaten mit röntgenographischen Methoden keine Umwandlung festgestellt werden. Vollständige Umwandlung tritt durch 24-stündiges Tempern bei 350 °C ein.

α-Rb_2Te wandelt sich bei 660 °C in β-Rb_2Te und dieses bei 745 °C in γ-Rb_2Te um. Näheres hierzu findet man in den Kapiteln 1.2.4, 1.2.5 und 1.3.5.

Zur Herstellung der Kapillarpräparate für die röntgenographischen Untersuchungen der α-Modifikation wurde das kubische Rohprodukt in ausgeheizten und evakuierten Kieselglas- oder Duranglasampullen 3 bis 7 Tage bei 350 bis 300 °C getempert und innerhalb von 2-3 h durch Abschalten des Ofens abgekühlt. Die erhaltenen Proben von α-Rb_2Te wurden, wie in Kap. 1.2.1 beschrieben, unter Argon in 0,2-mm-Kapillaren gefüllt.

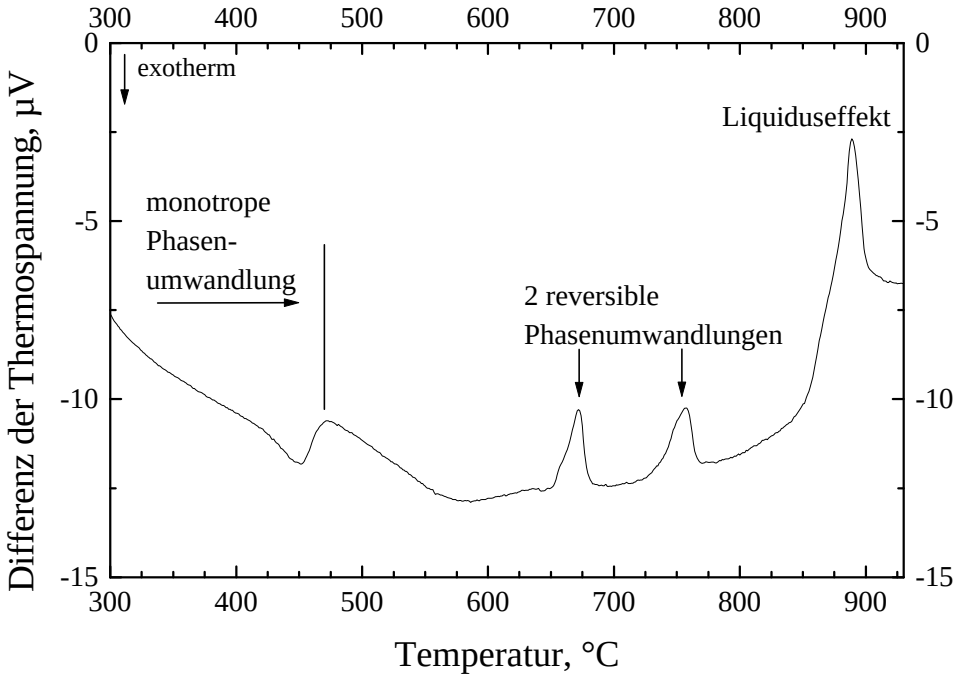


Abbildung 1.7.a Differenzthermoanalyse von Rb_2Te; Aufheizkurve; Es wurde kubisches ω-Rb_2Te (thermisch unbehandelt!) eingesetzt, das sich monotrop in orthorhombisches α-Rb_2Te und weiter in β- und γ-Rb_2Te umwandelt. Rb_2Te schmilzt bei 880 °C.

Die Heizrate betrug 5 °C/min. Unter dieser Bedingung ist die Umwandlung zeitlich verzögert und erst über 470 °C komplett. Bei langsamerem Aufheizen ist die Vervollständigung der Phasenumwandlung schon bei niedrigeren Temperaturen erreicht.

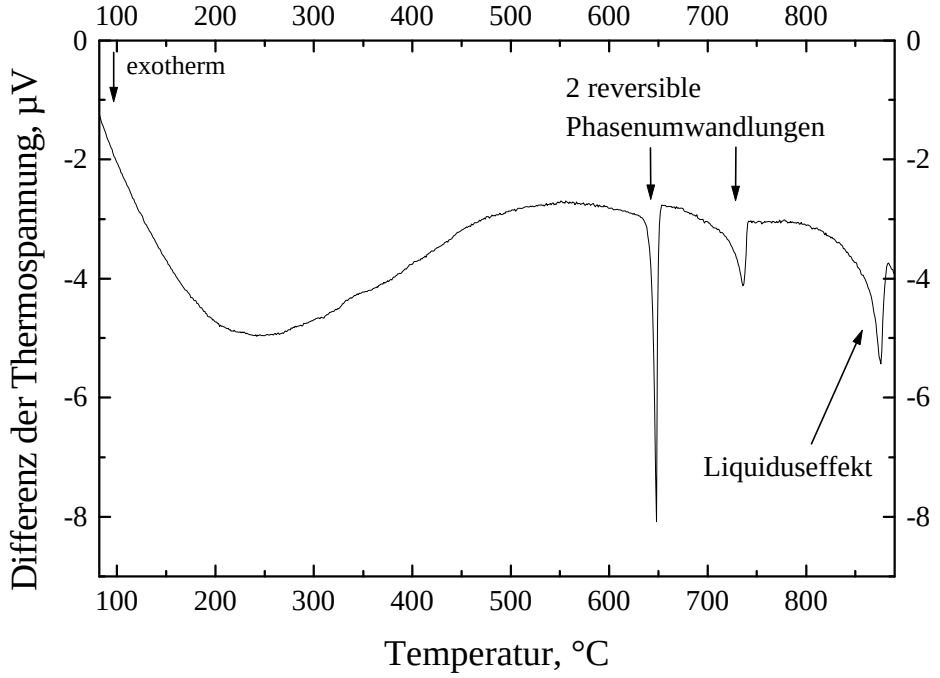


Abbildung 1.7.b Differenzthermoanalyse von Rb_2Te; Abkühlkurve; Abkühlgeschwindigkeit 5 °C/min

1.2.2.2 Röntgenstrukturanalyse von a-Rb_2Te

Durch Vergleich mit einem aus Strukturdaten [9] simulierten Pulverbeugungsdiagramm der Verbindung Cs_2Te wurde als Strukturmodell für α-Rb_2Te der anti-$PbCl_2$-Strukturtyp (Raumgruppe Pnma) vermutet und als Grundlage für die Rietveld-Strukturverfeinerung verwendet[3]. Hierzu dienten die Programme WIN-RIETVELD [31] und GSAS [32], die übereinstimmende Strukturparameter lieferten. Die aufgeführten Daten beziehen sich auf die mit GSAS erzielten Ergebnisse.

Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation α-Rb_2Te kristallisiert in der Raumgruppe Pnma und nimmt die Struktur des anti-$PbCl_2$-Typs ein. Die Gitterparameter sind in Tabelle 1.4, die Atomkoordinaten in Tabelle 1.5 angegeben. Die Wärmebewegung der Atome wurde durch Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter berücksichtigt.

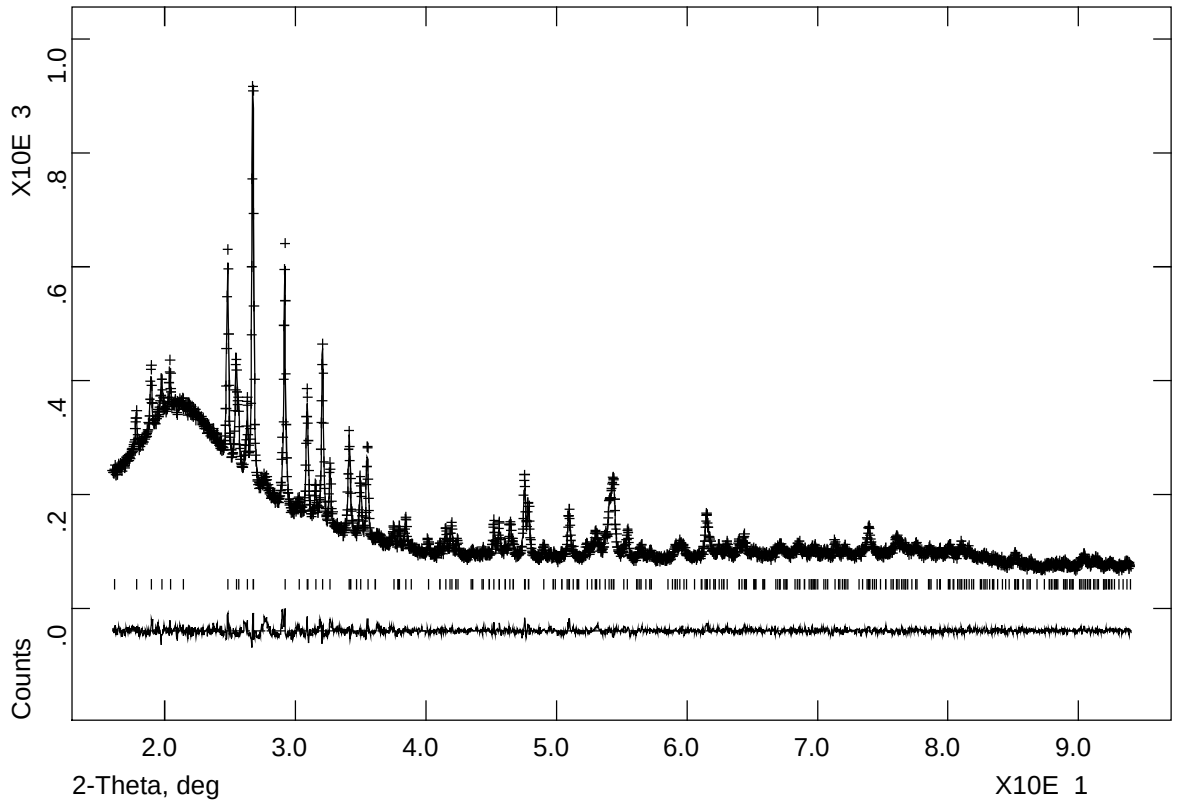


Abbildung 1.8 Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von α-Rb_2Te (GSAS [30])

[3] Die Verbindungen Cs_2S, Cs_2Se [34] und Cs_2Te [9] kristallisieren im anti-$PbCl_2$-Strukturtyp, Cs_2O hingegen, als einziges Oxid, im anti-$CdCl_2$-Typ [33].

Tabelle 1.4 Kristall- und Meßdaten von α-Rb_2Te

Meßtemperatur	293 K
Gitterparameter	a = 896,60(3) pm
	b = 557,15(2) pm
	c = 1095,43(3) pm
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Elementarzellvolumen	$547{,}22(4)\cdot10^6$ pm^3
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Berechnete Dichte	3,624(1) g/cm^3
Gemessene Dichte	3,620(7) g/cm^3 [a]
Farbe des Pulvers	grüngelb
Gesamtzahl der gemesenen Reflexe	263
Meßbereich ($CuK_{\alpha1}$-Strahlung)	15 ° < 2θ < 94°
Schrittweite	2θ = 0,01 °
Meßdauer	32 h
Absorptionskorrektur	keine
Untergrundkorrektur	Chebyshev-Funktion mit 36 Koeffizienten
Reflexprofilfunktion	Mod-TCH pV [b]
Nullpunktsverschiebung	Δ2θ = -0,003(1)
Zahl der verfeinerten Parameter (ohne Untergrund)	20
Gütefaktoren für die Verfeinerung [c]	R_p = 2,54; R_{wp} = 3,31

[a] Dichtemessung durch Klemm, Sodomann und Langmesser [3]

[b] Modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt

[c] $R_p = \sum|I_o - I_c| / \sum|I_o|$, $wR_p = \sum w|I_o - I_c|^2 / \sum wI_o^2$, $w = \sigma^{-1}$

Tabelle 1.5 Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von α-Rb_2Te

Atom	Wyck.-Pos.	SOF	x	y	z	U_{iso} (pm^2) [a]
Rb(1)	4c	1	0,0271(3)	0,25	0,1784(2)	362(10)
Rb(2)	4c	1	0,1534(2)	0,25	0,5728(2)	291(9)
Te	4c	1	0,2483(2)	0,25	0,8860(1)	222(5)

[a] Die Absolutwerte der Auslenkungsparameter können durch das Fehlen der Absorptionskorrektur verfälscht sein.

1.2.2.3 Zur Phasenbreite von w-Rb_2Te

Wurde bei der Synthese in flüssigem Ammoniak mit Rubidiumüberschuß gearbeitet, so ist dieser anschließend in dem in Abbildung 1.4 dargestellten Extraktionsgerät wieder herausgewaschen worden. Gegen Ende der Extraktion ändert sich die Farbe der Lösung graduell von blau über grün nach schwach gelb. Geringste Mengen gelöstes Monotellurid rufen die Gelbfärbung hervor. Obwohl die Lösung bereits gelblich ist, lassen sich direkt am Produkt, welches sich auf der Glasfritte befindet, noch blaue Verfärbungen erkennen, wohingegen das Produkt selbst zu diesem Zeitpunkt hellgelb, fast weiß, erscheint. Wird der Extraktionsvorgang jetzt abgebrochen, so erhält man nach dem Trocknen ein gelbgrünliches Pulver. Setzt man jedoch die Extraktion solange fort, bis jegliche Blaufärbung am Produkt verschwunden ist, dann sieht das getrocknete Rb_2Te leuchtend gelb aus. Bei stöchiometrischem Einsatz der Edukte ohne nachträgliche Reinigung durch Extraktion entsteht wiederum das grünliche Rb_2Te. Beide Produkte entzünden sich selbst an der Luft und zeigen, solange keine thermische Behandlung erfolgt ist, das gleiche Röntgenbeugungsdiagramm (kubische Modifikation).

Wird die Substanz jedoch auf ca. 350°C erwärmt, so vollzieht sich die monotrope Umwandlung in die orthorhombische Modifikation, deren Diffraktogramm deutliche Fremdreflexe aufweist (s. Abb. 1.9), wenn das Produkt länger extrahiert wurde. Ein deutlicher, breiter Fremdreflex der länger extrahierten Probe stammt möglicherweise von der bisher wenig charakterisierten Nachbarphase mit der wahrscheinlichen Formel Rb_5Te_3, deren Existenz aus der Neuuntersuchung eines Bereichs des Phasendiagramms Rb-Te folgt [72].

Offenbar besitzt Rb_2Te in der metastabilen ω-Modifikation, die sich bei der Synthese in flüssigem Ammoniak bildet eine gewisse Phasenbreite, die zu Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 führt. Insbesondere scheint die ω-Form auch als $Rb_{2-x}Te$ die anti-CaF_2-Struktur beizubehalten. Die Phasenbreite geht jedoch verloren, sobald sich die monotrope Umwandlung in die, bei Raumtemperatur stabile, orthorhombische Modifikation α-Rb_2Te vollzogen hat, da in diesem Fall Fremdreflexe beobachtet wurden.

Bei mehreren Verbindungen werden Defekte in der Calciumfluoridstruktur gefunden. Jedoch findet man nur in seltenen Fällen Kationendefizienz [73]. Ein mit Rb_2Te vergleichbares Beispiel ist $Li_9N_2Cl_3$ (anti-CaF_2-Typ) [77]. Dichtemessungen belegen, daß keine zusätzlichen Anionen auf Zwischengitterplätzen vorliegen. Die Stickstoff- und Chloridionen sind statistisch auf den Nichtmetallpositionen verteilt. Die Lithiumlage ist zu 10 % unterbesetzt. Eine Verbindung mit dem Verhältnis Stickstoff zu Chlor von 1 : 1, welche der

Zusammensetzung des Ammoniumchlorids entsprechen würde, existiert im System LiCl-Li_3N nicht [77]. Offenbar ist ein Überschuß an Chloridionen für die Stabilität der Struktur notwendig. Zur Erhaltung der Elektroneutralität muß dann die Lithiumionenkonzentration erniedrigt werden. Diese Überlegungen sind jedoch auf Rb_2Te nicht übertragbar.

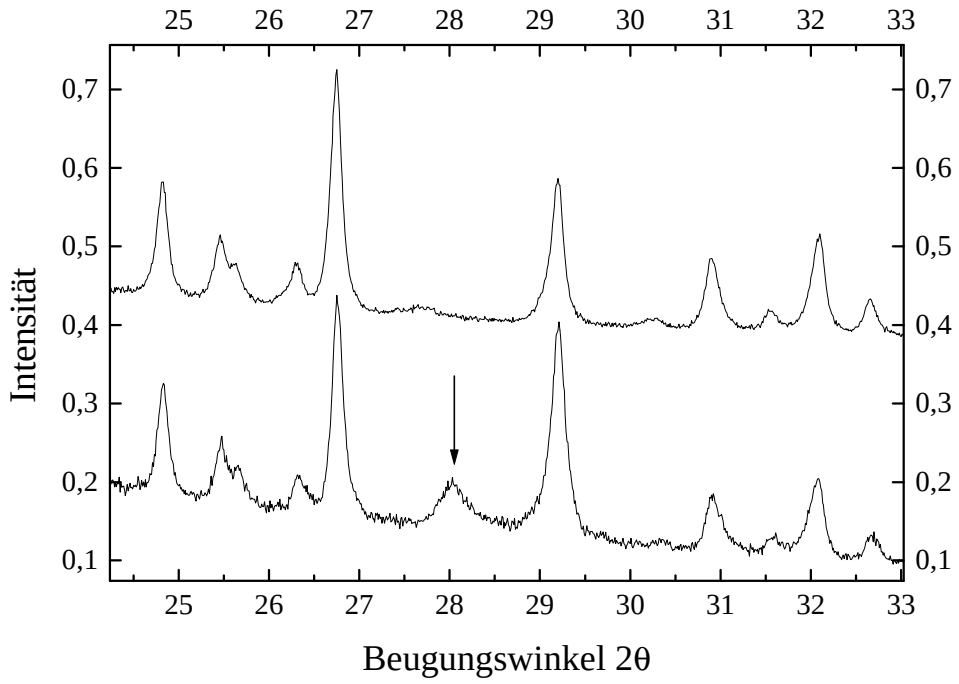


Abbildung 1.9 Skalierte Diffraktogrammausschnitte zweier bei 350 °C getemperter α-Rb_2Te-Proben; oben: grünliches Rb_2Te, unten: gelbes Rb_2Te (länger mit NH_3 extrahiert)

Der Pfeil markiert den Fremdreflex der möglicherweise von der Nachbarphase "Rb_5Te_3" stammt.

1.2.3 Die thermische Ausdehnung von a-Rb_2Te

1.2.3.1 Experimentelles

Die Modifikation α-Rb_2Te wandelt bei 660 °C um in β-Rb_2Te. Von Raumtemperatur bis zum Umwandlungspunkt in die β-Form wurde die thermische Expansion des α-Rb_2Te-Gitters röntgenographisch bestimmt. Dilatometrische Messungen, welche sichere Auskunft über die Volumenveränderung von Kristallen geben können, wurden nicht durchgeführt. Strukturdefekte werden also nicht berücksichtigt.

Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der α-Rb_2Te-Elementarzelle diente eine Heizvorrichtung am Pulverdiffraktometer, die aus einer elektrisch beheizbaren Korundgabel, einem Pt/Rh-Pt-Thermoelement und einer Haube aus Aluminium und röntgenamorpher Kaptonfolie besteht. Die Thermostatisierung des Heizaufsatzes erfolgte mit einem elektronischen Steuergerät der Firma Huber (Typ HTC9634). Die Temperatursteuerung wurde bis ca. 700 °C anhand der thermischen Ausdehnung des NaCl-Gitters geeicht und die Temperaturskala anhand der Phasenumwandlung von Kaliumchromat bei 665 °C überprüft.

Für die Herstellung der Kapillarpräparate wurden ausschließlich Markröhrchen aus Kieselglas mit 0,2 mm Außendurchmesser und ca. 0,01 mm Wanddicke benutzt. Das zu untersuchende Rubidiumtellurid wurde in reiner Form, d.h. ohne internen Standard und ohne Verdünnung durch Kieselglaspulver eingesetzt. Berücksichtigt man diese Maßnahme nicht, so treten bei höheren Temperaturen Reaktionen in der Kapillare ein, deren Produkte zu Fremdreflexen in den Diffraktogrammen führen. Um Sintereffekte zu minimieren wurde die Probesubstanz zusätzlich mit Hilfe eines Ultraschallbades in den Kapillaren verdichtet.

Die Aufnahme der Beugungsdiagramme erfolgte in Schritten zwischen 60 und 150 °C. Vor Beginn jeder Messung wurde die jeweilige Kapillare einige Stunden bei der gewünschten Temperatur gehalten, um eine Relaxation des Kristallgitters zu ermöglichen. Diese Relaxationszeiten wurden zu höheren Temperaturen hin immer kürzer veranschlagt. Während der Messungen (Meßdauer jeweils zweimal ca. 20 h) konnten keine Veränderungen der Gitterparameter registriert werden.

Für die Röntgenbeugungsexperimente wurde $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung verwendet. Der Meßbereich des Beugungswinkels reichte von 10 bis 65 °. Die Auswer-

tung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm WIN-RIETVELD [31]. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur (s. Tab. 1.6) unterscheiden sich unwesentlich von den in Kap. 1.2.2.2 aufgeführten Daten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sie an einer anderen Probe bestimmt worden sind.

1.2.3.2 Expansionsverhalten

In Abbildung 1.10 ist der Quotient aus dem Gitterparameter bei der Temperatur T und demjenigen bei T = 293 K gegen die Temperatur aufgetragen. Die Fehler in T resultieren aus den Temperaturschwankungen, denen die Probe während der Messungen ausgesetzt war. Diese wurden aus der Anzeige des Steuergeräts abgeschätzt (siehe Tab. 1.6) und in der Auftragung vernachlässigt. Der maximale Fehler des relativen Gitterparameters läßt sich aus den Standardabweichungen dg der Gitterparameter berechnen (g = a, b, c):

$$d\left(\frac{g_T}{g_{293}}\right) = \left|\left(\frac{\partial\left(\frac{g_T}{g_{293}}\right)}{\partial g_T}\right)_{g_{293}}\right| \cdot dg_T + \left|\left(\frac{\partial\left(\frac{g_T}{g_{293}}\right)}{\partial g_{293}}\right)_{g_T}\right| \cdot dg_{293} \qquad \text{(Gl. 1.2)}$$

$$d\left(\frac{g_T}{g_{293}}\right) = \frac{dg_T}{g_{293}} + g_T \cdot \frac{dg_{293}}{g_{293}^2} \qquad \text{(Gl. 1.3)}$$

Für ein Temperaturintervall $\Delta T = [293;T]$ und einen Gitterparameter g ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α_g folgendermaßen definiert:

$$\alpha_g = \frac{g_T - g_{293}}{g_{293} \cdot (T - 293K)} \Leftrightarrow \frac{g_T}{g_{293}} = \alpha_g \Delta T + 1 \qquad \text{(Gl. 1.4)}$$

Ist die Längenänderung in einer Richtung in einem gewissen Temperaturbereich proportional zur Temperaturveränderung, dann entsteht in einer Auf-

tragung des relativen Gitterparameters g_T/g_{293} gegen die Temperatur eine Gerade, deren Steigung der Ausdehnungskoeffizient α_g ist. Analog ergibt sich für den Volumen- oder Raumausdehnungskoeffizienten β

$$\frac{V_T}{V_{293}} = \beta\Delta T + 1 \qquad \text{(Gl. 1.5)}$$

Tabelle 1.6 Gitterparameter, Elementarzell- und Molvolumina von α-Rb_2Te bei verschiedenen Temperaturen

T (°C)	a (pm)	b (pm)	c (pm)	V_{EZ} (10^6 pm^3) [a)]	V_{mol} (cm^3/mol)
20	896,28(1)	556,90(1)	1094,98(3)	546,54(3)	82,282(5)
150(3)	900,70(5)	560,13(3)	1097,52(5)	553,71(9)	83,36(1)
300(3)	904,83(6)	565,37(3)	1099,65(6)	562,5(1)	84,69(1)
400(3)	907,25(6)	569,01(3)	1100,83(6)	568,3(1)	85,56(1)
500(5)	910,36(4)	573,28(1)	1101,58(3)	574,91(5)	86,553(8)
600(5)	914,02(4)	578,47(1)	1101,29(3)	582,29(5)	87,665(8)
660(5)	916,9(1)	583,23(4)	1099,21(8)	587,8(1)	88,50(2)

[a)] Der maximale Fehler des Volumens ist dV = V(da/a + db/b + dc/c).

Die linearen Ausdehnungskoeffizienten α_g von α-Rb_2Te, insbesondere die Größe α_b, erweisen sich, nicht nur bei höheren Temperaturen, als stark temperaturabhängig, wie an der Krümmung der Kurven in Abbildung 1.10 zu erkennen ist. Obwohl die Werte mit deutlichen Fehlern behaftet sind, können sie zum Vergleich mit anderen Substanzen herangezogen werden (Tab. 1.7). Die Korrelationskoeffizienten für die Regressionsgeraden sind in den Abbildungen 1.11 und 1.12 angegeben.

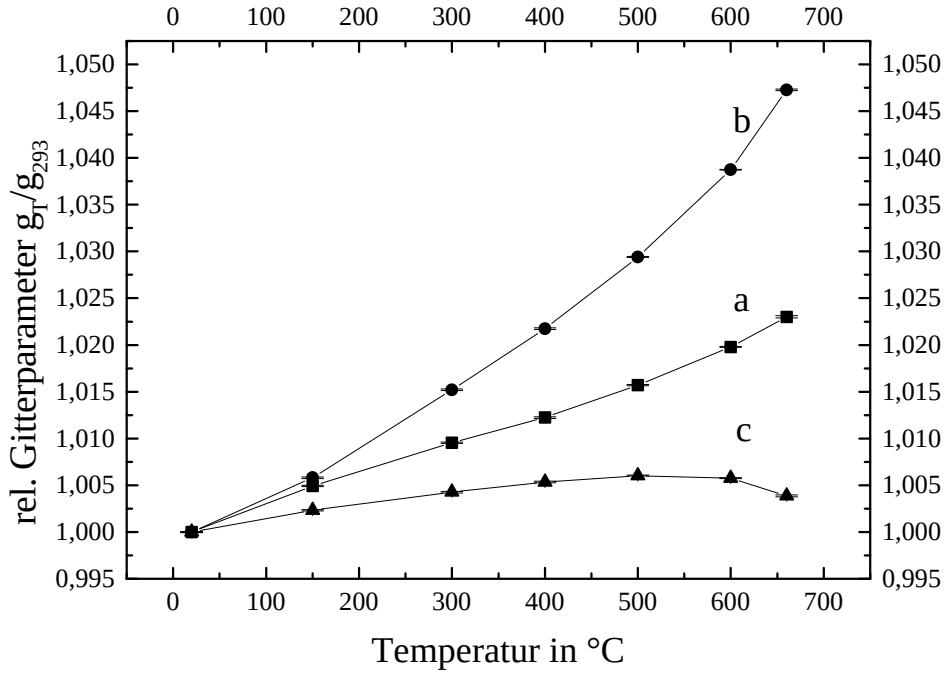


Abbildung 1.10 Relative Gitterparameter von α-Rb_2Te gegen die Temperatur

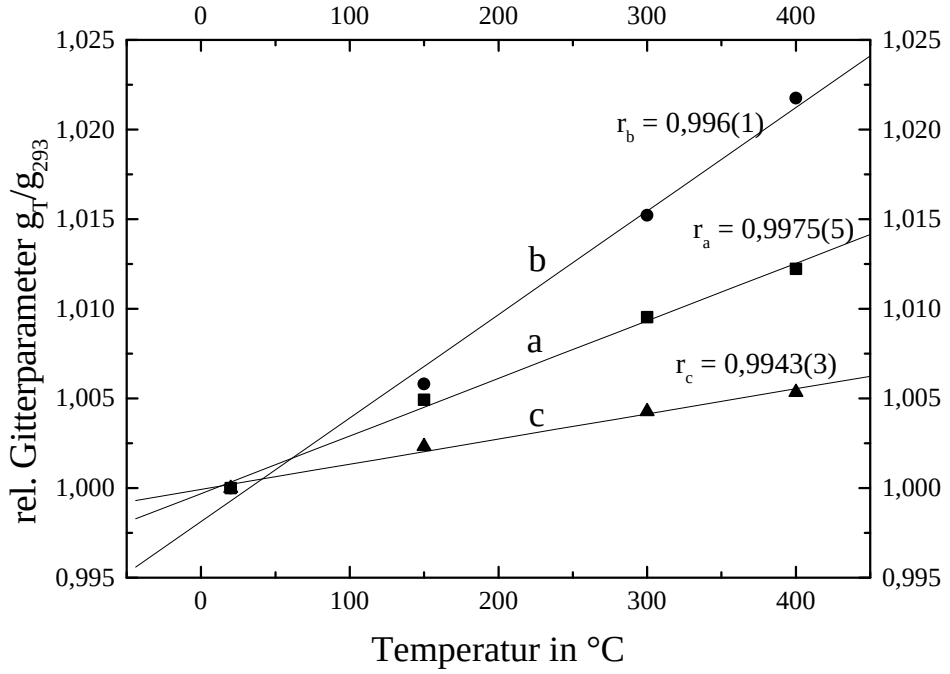


Abbildung 1.11 Zur Bestimmung der linearen richtungsabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von α-Rb_2Te

Tabelle 1.7 Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten von α-Rb_2Te und unterschiedlichen Vergleichssubstanzen

Substanz	Temperatur-bereich in °C	α_a (10^{-6} K^{-1})	α_b (10^{-6} K^{-1})	α_c (10^{-6} K^{-1})	Quelle
α-Rb_2Te	20 - 400	32(2)	58(3)	14(1)	diese Arbeit
$PbCl_2$ (Cotunnit)	0 - 55	33,8	38,0	16,8	[35]
CaF_2	0 - 100	19	19	19	[36]
NaCl	0 - 100	40	40	40	[36]
Quarz	0 - 100	14	14	9	[36]
Calcit ($CaCO_3$)	20 - 300	-3,8	-3,8	21	[37]
Aragonit ($CaCO_3$)	0 - 100	10	16	33	[36]
Cadmium	0 - 100	17	17	49	[36]

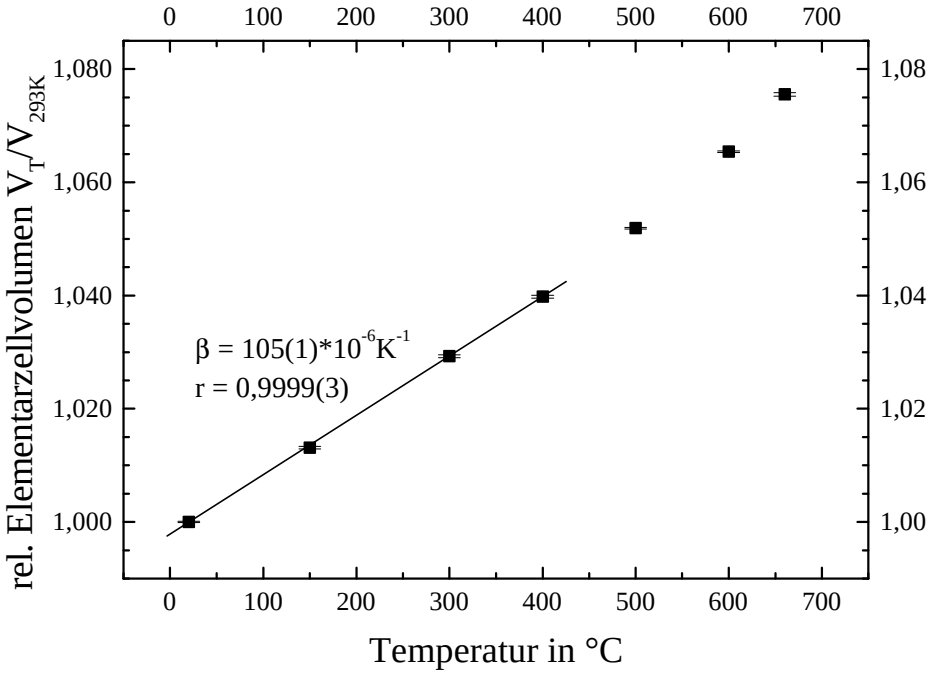


Abbildung 1.12 Relatives Elementarzellvolumen von α-Rb_2Te gegen die Temperatur

Die Volumenzunahme verläuft bis ca. 400 °C nahezu linear (Abb. 1.12). Der Ausdehnungskoeffizient β wurde zu $105(1)\cdot10^{-6}$ K^{-1} bestimmt und sollte sich ebenfalls aus der Summe der richtungsabhängigen linearen Ausdehnungskoeffizienten ergeben. Mit $\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c = 104\cdot10^{-6}$ K^{-1} stimmen die

Werte gut überein und bieten eine Kontrolle für die Zuverlässigkeit der Größen α_g. Tabelle 1.8 ermöglicht den Vergleich mit Volumenausdehnungskoeffizienten anderer Stoffe.

Tabelle 1.8 Volumenausdehnungskoeffizienten β von α-Rb_2Te und verschiedenen anderen Verbindungen

Substanz	Temperaturbereich in °C	β in 10^{-6} K^{-1}	Quelle
α-Rb_2Te	20 - 400	105(1)	diese Arbeit
$PbCl_2$ (Cotunnit)	0 - 55	89	[35]
NaCl	0 - 100	120	[36]
CaF_2	0 - 100	57	[36]
Kieselglas	0 - 100	1,5	[36]

Wie an den vorangegangenen Tabellen und Abbildungen zu erkennen ist, kommt bei der thermischen Ausdehnung die Anisotropie der Verbindung Rb_2Te deutlich zum Ausdruck. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich die Elementarzelle ab ca. 500 °C in c-Richtung mit steigender Temperatur verkürzt, der Gitterparameter a sich jedoch stark vergrößert (siehe hierzu Kap. 1.3).

1.2.4 Die Verfeinerung der Kristallstruktur von b-Rb_2Te

Wie in Kap. 1.2.2.1 bereits erwähnt wurde, ist das in der Differenzthermoanalyse von Rb_2Te bei 660 °C auftretende Signal einer reversiblen Phasenumwandlung der α- in die β-Modifikation zuzuordnen (vgl. Abb. 1.7).

Röntgenographische Untersuchungen bestätigen, daß die Phasenumwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ reversibel bei 660 °C erfolgt und β-Rb_2Te bis ca. 745 °C stabil ist. Die Modifikation β-Rb_2Te zeigt ein linienarmes Pulverbeugungsdiagramm, was die Vermutung nahelegt, daß sie eine hochsymmetrische Kristallstruktur besitzt. Die Linien konnten aber nur hexagonal, und nicht kubisch mit einer dem anti-Flußspat-Typ entsprechenden Zelle, indiziert werden. Die Struktur von β-Rb_2Te ließ sich mit dem Modell des Ni_2In-Typs in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ verfeinern. Hierzu wurden die Programme WIN-

RIETVELD [31] und GSAS [32] verwendet. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung stimmten in beiden Fällen überein. Die unten gemachten Angaben beziehen sich auf die Verfeinerung mit dem Programm GSAS.

Für die Herstellung der Kapillarpräparate und die instrumentellen Bedingungen der Röntgenbeugungsexperimente gelten die in Kapitel 1.2.3.1 gemachten Angaben.

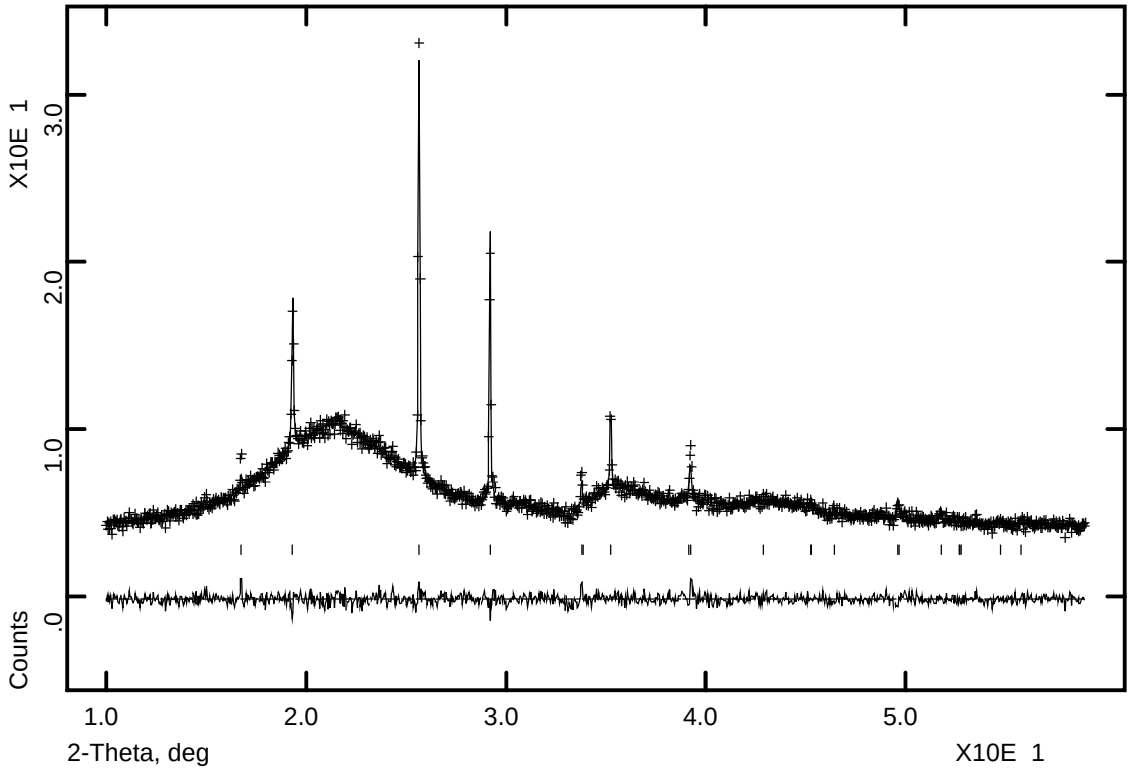


Abbildung 1.13 Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von β-Rb_2Te mit dem Programm GSAS [32]

Tabelle 1.9 Kristall- und Meßdaten von β-Rb_2Te

Meßtemperatur	953 K = 680 °C
Gitterparameter	a = 611,10(5) pm
	c = 919,0(1) pm
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Volumen der Elementarzelle	$297{,}23(7)\cdot10^6$ pm^3
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Berechnete Dichte	3,336(1) g/cm^3

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 1.9** Kristall- und Meßdaten von β-Rb_2Te

Gesamtzahl der gemesenen Reflexe	28
Meßbereich ($CuK_{\alpha1}$-Strahlung)	$10\ ° < 2\theta < 60°$
Schrittweite	$2\theta = 0{,}01\ °$
Meßdauer	20 h
Absorptionskorrektur	keine
Untergrundkorrektur	Chebyshev-Funktion mit 36 Parametern
Reflexprofilfunktion	Mod-TCH pV [a)]
Nullpunktsverschiebung	$\Delta 2\theta = -0{,}018(3)$
Zahl der verfeinerten Parameter (ohne Untergrund)	12
Gütefaktoren für die Verfeinerung [b)]	$R_p = 3{,}39$; $wR_p = 4{,}34$

a) Modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt

b) $R_p = \sum|I_o - I_c| / \sum|I_o|$, $w = \sigma^{-1}$

Tabelle 1.10 Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter von β-Rb_2Te

Atom	Wyck.-Pos.	SOF	x	y	z	U_{iso} (pm^2) [a)]
Te	2c	1	1/3	2/3	1/4	1850(50)
Rb(1)	2a	1	0	0	0	3810(80)
Rb(2)	2d	1	1/3	2/3	3/4	3900(100)

a) Die Absolutwerte U_{iso} können aufgrund fehlender Absorptionskorrektur verfälscht sein, dienen aber zum relativen Vergleich untereinander

1.2.5 Röntgenbeugungsexperimente an γ-Rb_2Te

Die Kristallstruktur der vierten Modifikation (die zweite Hochtemperaturmodifikation) von Rb_2Te, γ-Rb_2Te, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Es wurden Pulverdiffraktogramme bei 750 bis 770 °C aufgenommen, die aber meist von minderer Qualität sind (geringes Signal/Untergrund-Verhältnis). Ein Problem besteht darin, daß die Glaswand der Kapillare bei diesen Temperaturen nicht mehr über längere Zeit inert gegenüber der Probesubstanz ist. Es zeigte sich, daß die reversible Phasenum-

wandlung von β nach γ oft unvollständig verlief. Möglicherweise wird der Umwandlungsprozeß durch oxidische Verunreinigungen, die durch Reaktion mit der Glaswand entstehen beeinflußt. Abbildung 1.14 zeigt ein Beugungsdiagramm, welches bei 760 °C aufgenommen wurde. Alle starken Reflexe sind der Modifikation γ-Rb_2Te zuzuordnen. Nach Rückumwandlung beim Abkühlen zeigte das Diffraktogramm dieser Probe keine nennenswerten Fremdreflexe. In Tabelle 1.12 sind die d-Werte und Intensitäten für γ-Rb_2Te aufgelistet.

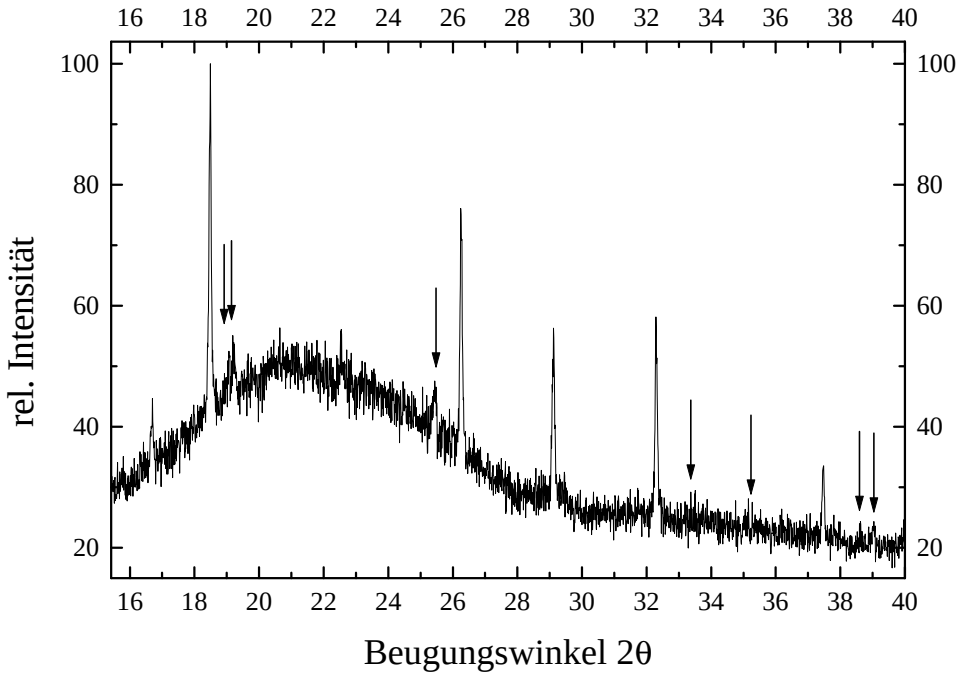


Abbildung 1.14 Pulverdiffraktogramm von Rb_2Te bei 760 °C (Ausschnitt); Hauptbestandteil der Probe ist γ-Rb_2Te. Die Pfeile markieren die Lagen verbleibender Reflexe von β-Rb_2Te, die mit Hilfe des Programms FORMFIT [30] bestimmt wurden.

Tabelle 1.11 Meßdaten zur Röntgenbeugung an γ-Rb_2Te

Meßtemperatur	1053 K = 760 °C
Meßbereich ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung)	4 ° < 2θ < 60°
Schrittweite	2θ = 0,01 °
Meßdauer	20 h
Kapillarpräparat	0,2 mm-Kieselglaskapillare
Absorptionskorrektur	keine

Indizierungsversuche (Programm TRIAL [30]) ergaben keine plausible Zellmetrik für γ-Rb_2Te: Die sieben vorhandenen Reflexe konnten nicht kubisch indiziert werden, woraus man schließen kann, daß es keine Hochtemperaturmodifikation von Rb_2Te gibt, welche im anti-CaF_2-Strukturtyp kristallisiert (vgl. Kap. 1.2.4). Zwei Lösungen des Indizierungsproblems, bei denen alle Reflexe indiziert werden konnten, sollen erwähnt werden, doch erbringen beide kein zufriedenstellendes Ergebnis.

Tabelle 1.12 Reflexdaten von γ-Rb_2Te

d (pm)	2θ (°)	relative integrale Intensität [a)]
530,8	16,69	0,076
479,7	18,48	1,000
394,0	22,55	0,105
339,2	26,25	0,813
306,4	29,12	0,477
277,0	32,29	0,679
239,9	37,46	0,253

[a)] berechnet mit dem Programm FORMFIT [30]

Die Interferenzmaxima lassen sich orthorhombisch indizieren mit den Gitterparametern

$$a = 503{,}7 \text{ pm}, b = 829{,}7 \text{ pm und } c = 1767{,}5 \text{ pm}.$$

Die Zelle besitzt dann das Volumen $777 \cdot 10^6$ pm^3. Daraus ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu etwa 5,2, wenn man den Zellinhalt von β-Rb_2Te zugrundelegt. Eine um einige Prozent erhöhte ganze Zahl an Formeleinheiten wäre, aufgrund des Temperatureffektes auf die Gitterparameter, zu erwarten, aber die Zahl 5 erscheint nicht sinnvoll.

Eine zweite orthorhombische Zelle mit der Metrik

$$a = 562{,}8 \text{ pm}, b = 1127{,}2 \text{ pm}, c = 1576{,}1 \text{ pm}$$

besäße ein Volumen von $1000 \cdot 10^6$ pm^3 und damit rund 6,7 Formeleinheiten. Der Raumausdehnungskoeffizient läge dann bei $1500\ 10^{-6}\ K^{-1}$. Eine derart starke thermische Expansion ist unwahrscheinlich.

Hexagonale Indizierungslösungen ergaben sehr große Elementarzellen mit 16,6, 18 bzw. 22 Formeleinheiten und erscheinen in Anbetracht der geringen Linienzahl suspekt.

Schlußbemerkung

Man hatte anfänglich angenommen, daß es sich auch bei der kubischen Modifikation ω-Rb_2Te um eine Hochtemperaturphase handelt, die bei tiefen Temperaturen aus flüssigem Ammoniak ausfällt, weil sie weniger dicht ist, als das bei Raumtemperatur stabile orthorhombische α-Rb_2Te [38]:

$$V_{EZ}(\omega\text{-}Rb_2Te) = 612{,}00(4)\cdot10^6\ pm^3 > 547{,}54(3)\cdot10^6\ pm^3 = V_{EZ}(\alpha\text{-}Rb_2Te)$$

ω-Rb_2Te verfügte dann, der Ostwald-Vollmerschen Regel folgend, über einen thermodynamisch stabilen Existenzbereich.

Ähnliche Polymorphien sind z.B. für die Verbindungen $BaCl_2$ und BaF_2 bekannt: α-$BaCl_2$ nimmt die Struktur des $PbCl_2$-Typs ein und vollzieht nach [39] bei ca. 920 °C eine Phasenumwandlung in β-$BaCl_2$, welches im CaF_2-Strukturtyp kristallisieren und bis 960 °C stabil sein soll [40]. α-BaF_2 besitzt CaF_2-Struktur; der $PbCl_2$-Typ tritt hier angeblich in einer Hochdruckmodifikation auf [40]. Es ist also nicht auszuschließen, daß die Umwandlung in den $PbCl_2$-Typ auch durch Abkühlen herbeigeführt werden kann. Auch PbF_2 soll dimorph in den genannten Strukturtypen auftreten [40]. Auch Na_2Te besitzt nach [47] eine Hochdruckmodifikation im anti-$PbCl_2$-Typ.

1.3 Beschreibung der Kristallstrukturen der Rb_2Te-Modifikationen und Diskussion der Ergebnisse

1.3.1 Einordnung von Rb_2Te

Mit Ausnahme von Rb_2Te besitzen alle Rubidiummonochalkogenide anti-Flußspat-Struktur, ohne daß (bei Normaldruck) eine Polymorphie bekannt wäre. Die Caesiumchalkogenide kristallisieren, mit Ausnahme von Cs_2O (anti-$CdCl_2$-Typ [33]), im anti-$PbCl_2$-Strukturtyp. Tauscht man Kation und Anion in Rb_2Te gegen die im Periodensystem benachbarten Elemente, so gelangt man zu Rb_2Se, K_2Te und Cs_2Te. Diese sind die einzigen Dialkalimetallmonochalkogenide, bei welchen, so wie bei Rb_2Te, das Auftreten einer metastabilen kubischen Modifikation bei der Synthese in flüssigem Ammoniak denkbar wäre. K_2Te ist bereits 1934 von Zintl et al. in flüssigem Ammoniak hergestellt und bei maximal 250 °C getempert worden. Dabei wurde keine orthorhombische Phase beobachtet. Eigene Versuche an K_2Te zeigten, daß auch durch zehnstündiges Tempern bei 350 °C keine irreversible Phasenumwandlung induziert wird. Alle bisher in der Literatur als erfolgreich bekannten Darstellungsmethoden für Rb_2Se und Cs_2Te verliefen aber bei hohen Temperaturen (ca. 300 °C, vgl. Kap. 1.1.1). Für Cs_2Te wurde der Frage nach der Existenz einer metastabilen Modifikation nachgegangen, indem es erneut (vgl. [47]) in flüssigem Ammoniak synthetisiert wurde (siehe Kap. 1.1.5). Es zeigte sich, daß man auch bei dieser Darstellungsmethode keine metastabile kubische Modifikation beobachten kann. Caesiummonotellurid fällt auch bei tiefen Temperaturen zwar schlecht kristallin, aber doch im orthorhombischen anti-$PbCl_2$-Strukturtyp an. Die Tatsache, daß Rb_2Se bei 300 °C synthetisiert worden war [34] und im kubischen anti-Flußspattyp kristallisiert, läßt den Schluß zu, daß diese Modifikation thermodynamisch stabil ist. Rb_2Te ist also offensichtlich das einzige Alkalimetallchalkogenid, welches eine metastabile kubische Modifikation im anti-CaF_2-Strukturtyp *und* eine, bei Rautemperatur stabile, orthorhombische Form im anti-$PbCl_2$-Typ besitzt. Damit nimmt Rb_2Te eine einzigartige Zwischenstellung ein zu allen leichteren homologen Verbindungen (Li_2O bis Rb_2Se) einerseits und den Caesiumchalkogeniden

andererseits. Diese Übergangsposition ist in Tabelle 1.13 dargestellt. Durch die Strukturanalyse des Rubidiumtellurids konnte diese Übersicht, die mit den Untersuchungen von Zintl, Harder und Dauth 1934 begann, vervollständigt werden.

Tabelle 1.13 Kristallstrukturen der Alkalimetallmonochalkogenide

Li_2O	[41]	**Li_2S**	[2]	**Li_2Se**	[2]	**Li_2Te**	[2]
Na_2O	[41]	**Na_2S**	[2]	**Na_2Se**	[2]	**Na_2Te**	[2]
K_2O	[41]	**K_2S**	[2]	**K_2Se**	[2]	**K_2Te**	[2]
Rb_2O	[41], [3]	**Rb_2S**	[42]	**Rb_2Se**	[43]	***Rb_2Te***	diese Arbeit
Cs_2O	[33]	*Cs_2S*	[34]	*Cs_2Se*	[34]	*Cs_2Te*	[9]

fett: anti-CaF_2-Typ, *kursiv: anti-$PbCl_2$-Typ*, Cs_2O: anti-$CdCl_2$-Typ

1.3.2 Die Kristallstruktur von ω-Rb_2Te

ω-Rb_2Te kristallisiert im anti-CaF_2-Strukturtyp mit dem Gitterparameter a = 849,02(1) pm. Die Telluridionen besetzen die Positionen einer kubisch dichtesten Packung, in deren Tetraederlücken sich die Rubidiumionen befinden. Diese [$RbTe_4$]-Tetraeder sind untereinander kanten- und eckenverknüpft.

Die Kristallstruktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) ist aus 3 kubisch flächenzentrierten Gittern aufgebaut (ein Tellurgitter und zwei Rubidiumgitter), welche so angeordnet sind, daß die Rubidiumgitter um (1/4 1/4 1/4) bzw. -(1/4 1/4 1/4) gegen das Tellurgitter verschoben sind. Die Rb^+-Ionen sind tetraedrisch von Te^{2-}-Ionen, die Te^{2-}-Ionen achtfach in Form eines Würfels von Rb^+-Ionen koordiniert. Die gesamte Struktur besteht aus diesen Rb^+-Würfeln, von denen die Hälfte mit Tellurionen besetzt ist. Die Zentren der unbesetzten Würfel bilden ebenfalls ein kubisch flächenzentriertes Gitter, welches gegen das Tellurgitter um die halbe Raumdiagonale (bzw. um die halbe Gitterkonstante) versetzt ist. Ordnet man die besetzten und unbesetzten Würfelzentren den Positionen unterschiedlicher Ionen zu, so führt dies zum NaCl-Strukturtyp, wo jedes Ion oktaedrisch von Gegenionen koordiniert ist. In ω-Rb_2Te umgeben die nächsten gleichnamigen Nachbarn eines Rubidium-

ions dieses oktaedrisch. Tabelle 1.14 faßt die wichtigsten interatomaren Abstände zusammen.

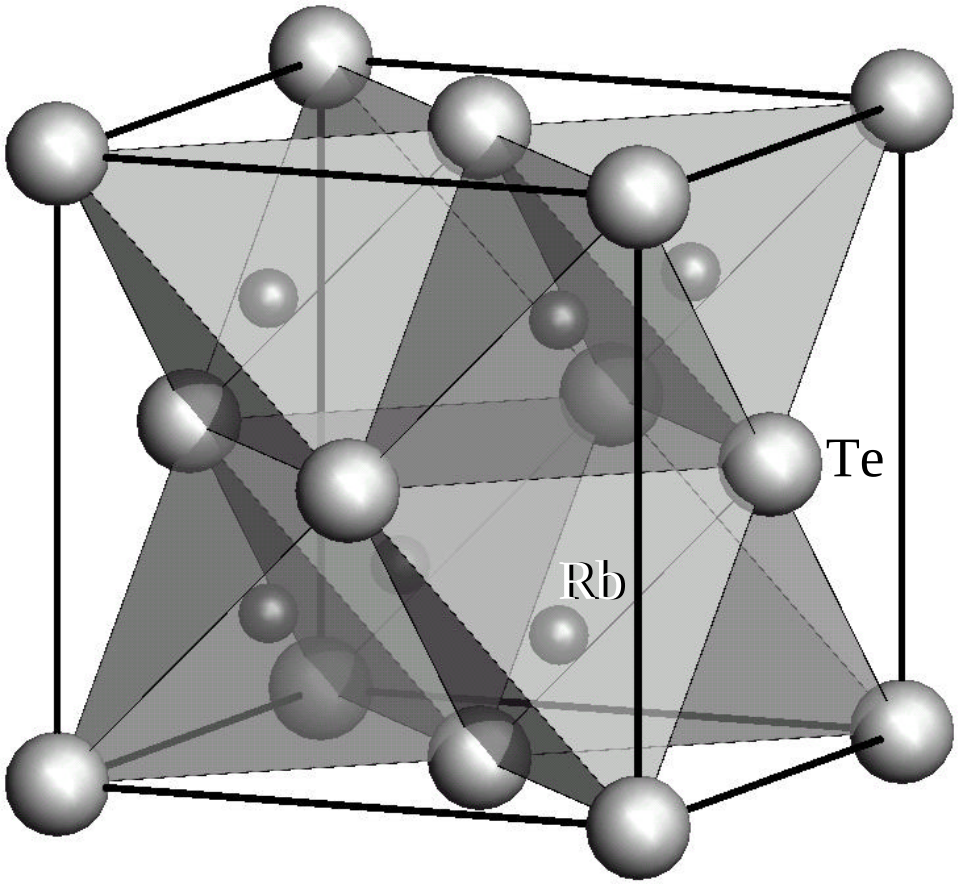


Abbildung 1.15 Elementarzelle von ω-Rb_2Te

Tabelle 1.14 Interatomare Abstände in ω-Rb_2Te (in pm)

Rb-Te	367,64(1)	4×
Rb-Rb	424,51(1)	6×
Te-Rb	367,64(1)	8×
Te-Te	600,35(1)	12×

Um den mittleren Ionenradius eines Rb^+-Ions mit der Koordinationszahl 4 zu bestimmen, werden die interatomaren Abstände der Rubidiummonochalkogenide Rb_2X herangezogen und die Differenz zu den Ionenradien der Chalkogenidionen X^{2-} berechnet. Diese Daten sind in Tabelle 1.15 wiedergegeben. Der mittlere Ionenradius für ein tetraedrisch koordiniertes Rb^+-Ion

ergibt sich somit zu 148(2) pm. Für die Koordinationszahl 6 beträgt der effektive Ionenradius nach Shannon 152 pm [20].

Tabelle 1.15 Rubidiummonochalkogenide: Gitterparameter, Abstände und Ionenradien

Rb_2X	Quelle	a (pm)	d(Rb-X) (pm)	Ionenradius $r(X^{2-})$ (pm), KZ [a]	Ionenradius [b] $r(Rb^+)$ (pm)
Rb_2O	[3]	674	292	142, 8	150
Rb_2S	[42]	765	331	184, 6	147
Rb_2Se	[34]	801	347	198, 6	149
Rb_2Te	diese Arbeit	849,0	367,6	221, 6	146,6

[a] Ionenradien für die Koordinationszahl KZ nach Shannon [20]
[b] $r(Rb^+) = d(Rb\text{-}X) - r(X^{2-})$

1.3.3 Die Kristallstruktur von a-Rb_2Te

1.3.3.1 Strukturgeometrie und effektive Koordinationszahlen

Die gegenseitige Koordination der Ionen im anti-$PbCl_2$-Strukturtyp ist nicht, wie im CaF_2-Typ, einfach durch die Angabe ganzzahliger Koordinationszahlen und der entsprechenden symmetrischen Polyeder zu beschreiben. Das Te-Anion ist etwa in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von neun Rubidiumkationen umgeben, doch die Abstände variieren so stark, daß man eine ganzzahlige Koordinationszahl ohne weiteres nicht festlegen kann (Abb. 1.16). Die einzelnen Prismen sind über die Dreieckflächen zu Säulen längs [0 1 0] miteinander verknüpft. Die trigonalen Säulen teilen die mit Rb(1)-Ionen besetzten Kanten und sind zu einer gewinkelten Faltblattstruktur in der a-c-Ebene angeordnet (Abb. 1.17).

Die Tellurteilstruktur bildet eine nahezu hexagonal dichteste Packung, deren einzelne Schichten in [1 0 0]-Richtung gemäß der Abfolge ABAB... übereinander gestapelt sind. Die Oktaederlücken der quasi-hexagonalen Anionenpackung sind von den Rb(1)-Ionen besetzt, doch befindet sich das Rubidiumion keineswegs im Zentrum des verzerrten Oktaeders (Abb. 1.18). Das

Koordinationspolyeder ähnelt einer tetragonalen Pyramide. Auch hier sind die Abstände Zentralion-Ligand sehr unterschiedlich und die Angabe der Koordinationszahl schwierig. Die Oktaeder sind über gegenüberliegende Flächen zu Strängen längs [1 0 0] und senkrecht dazu über Kanten zu Schichten verknüpft, parallel zu den Schichten der zweidimensional quasi-hexagonal dichtest gepackten Anionen (Abb. 1.19).

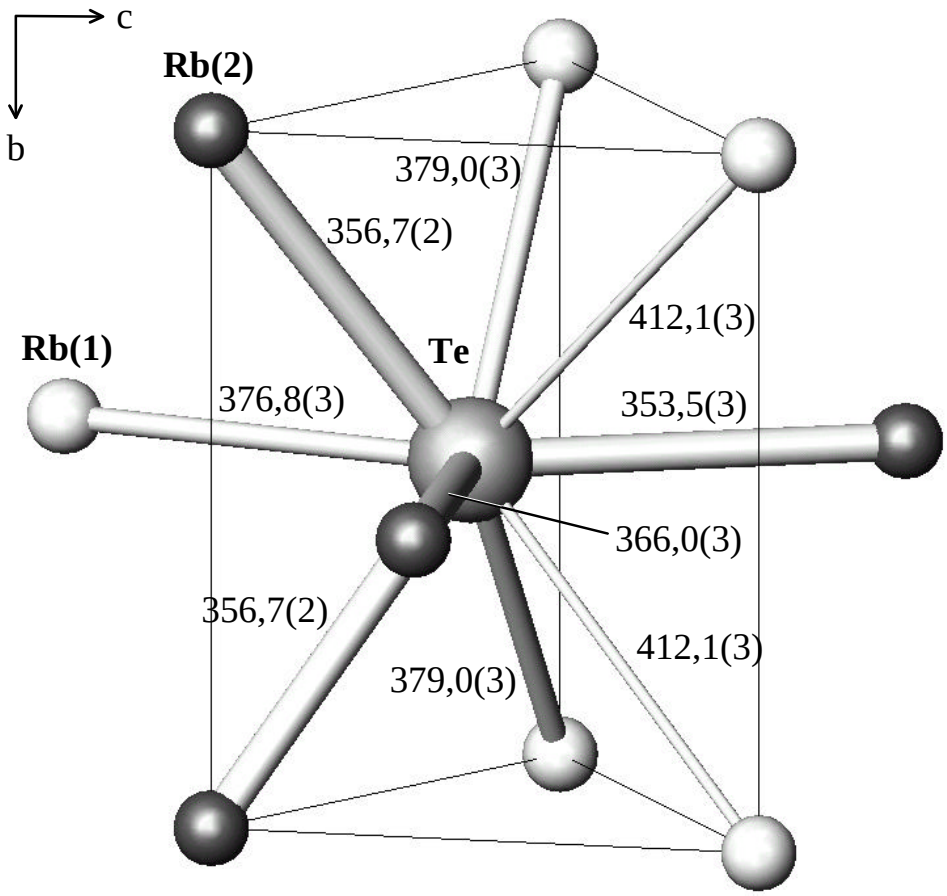


Abbildung 1.16 Koordinationssphäre des Tellurions in α-Rb_2Te, Abstände in pm

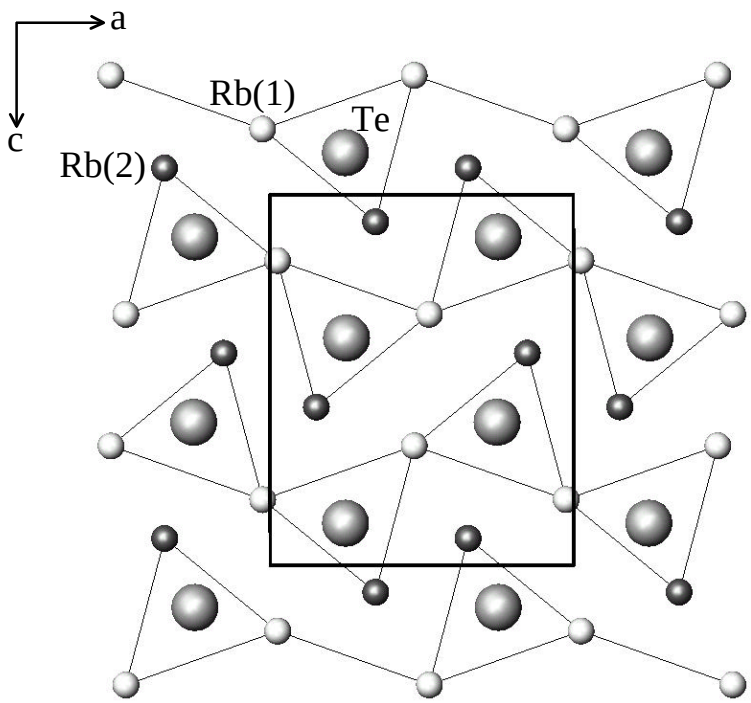


Abbildung 1.17 Faltblattstruktur von α-Rb_2Te

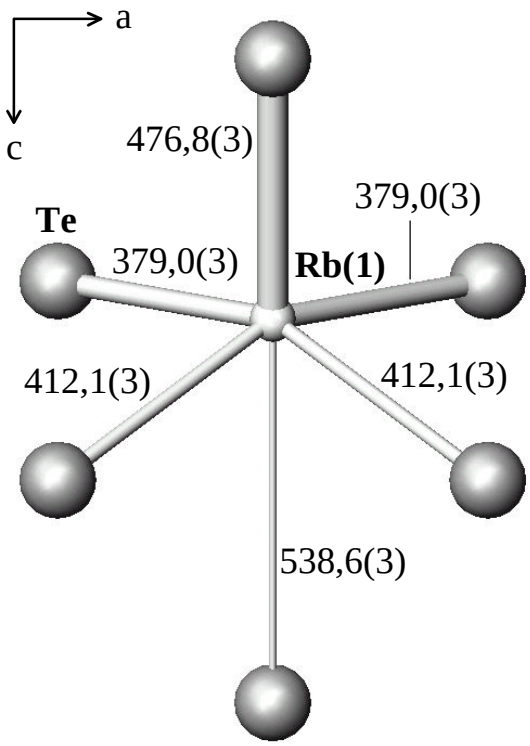


Abbildung 1.18 Koordinationssphäre des Rb(1)-Ions in α-Rb_2Te, Abstände in pm

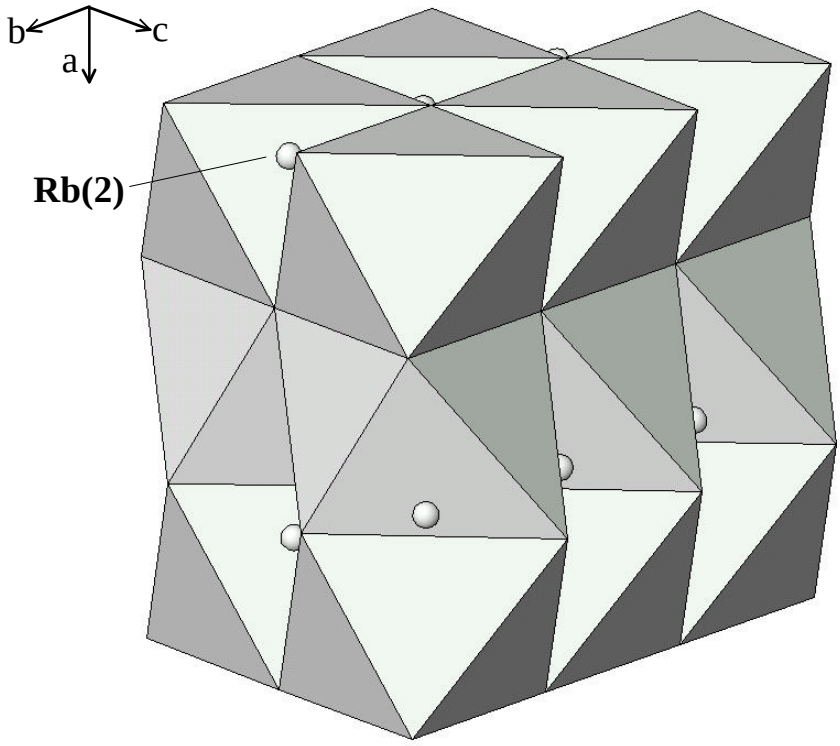


Abbildung 1.19 Kristallstruktur von α-Rb_2Te, [Rb(1)Te_6]-Oktaeder

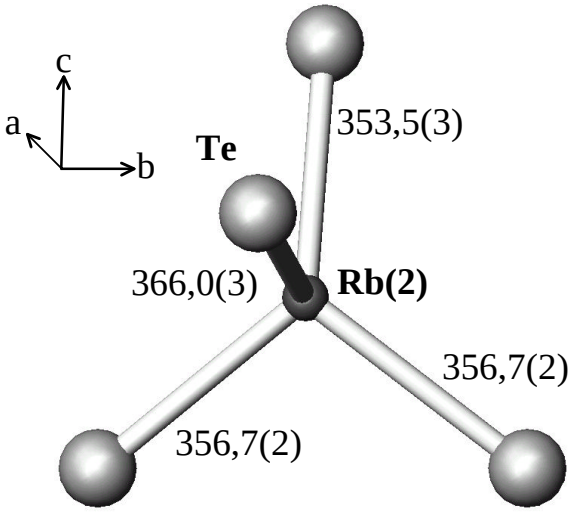


Abbildung 1.20 Koordinationssphäre des Rb(2)-Ions in α-Rb_2Te, Abstände in pm

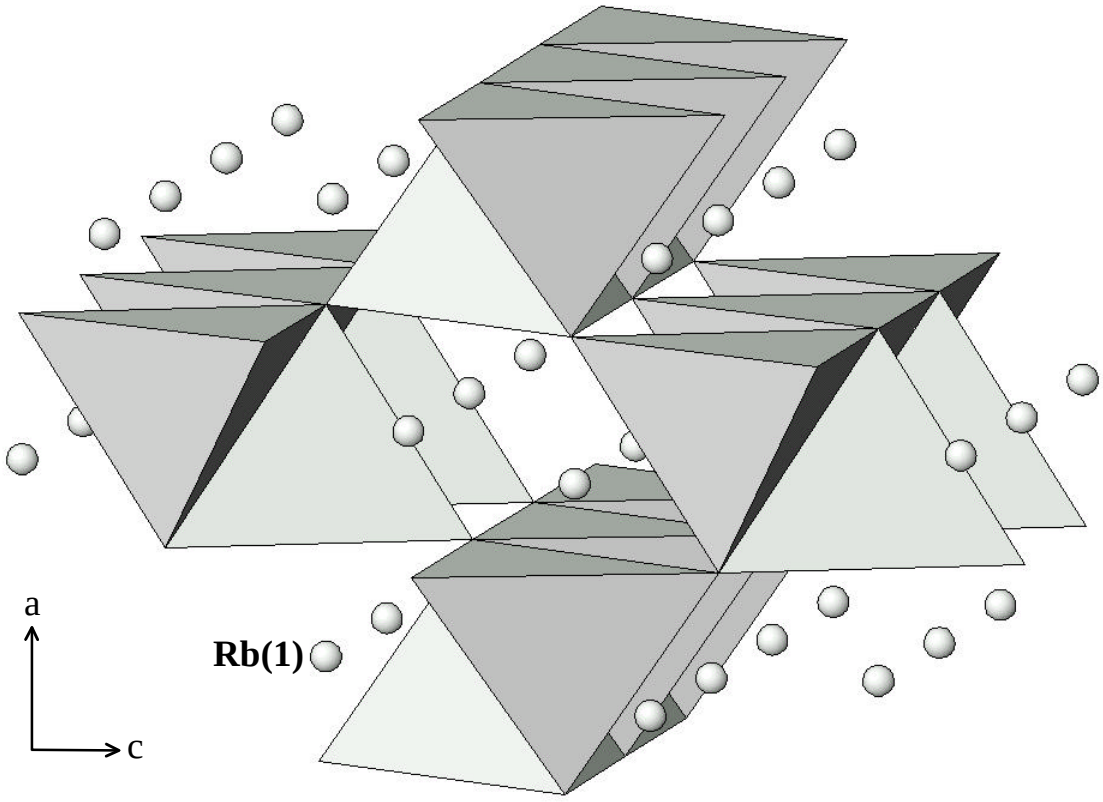


Abbildung 1.21 Kristallstruktur von α-Rb_2Te, [Rb(2)Te_4]-Tetraeder

Die Rb(2)-Ionen besetzen geordnet die Hälfte der Tetraederlücken der Telluridionenpackung. Innerhalb der Tetraeder sind die Kation-Anion-Abstände sehr ähnlich, so daß für Rb(2) die Koordinationszahl 4 angegeben werden kann (Abb. 1.20). Die [Rb(2)Te_4]-Tetraeder sind über Kanten zu cis-konfigurierten Strängen längs [0 1 0] verknüpft. Diese Stränge sind untereinander eckenverknüpft (Abb. 1.21).

Aus der schwierigen Überschaubarkeit der Struktur und der Problematik der Bestimmung formaler Koordinationszahlen ergibt sich die Notwendigkeit, effektive Koordinationszahlen zu berechnen. (Zur Definition der ECoN nach Fink und Hoppe [45] siehe Kap. A.1.2 im Anhang zu Kap. 1.)

Zur Berechnung der effektiven Koordinationszahlen in α-Rb_2Te diente das Programm ECON [46]. Es wurden die Ionenradien $r(Rb^+)$ = 152 pm und $r(Te^{2-})$ = 221 pm nach Shannon [20] verwendet. In Tabelle 1.16 sind die Ergebnisse angegeben.

Tabelle 1.16 Interatomare Abstände und effektive Koordinationszahlen in α-Rb_2Te

	d (pm)	r* (pm) [a)]	Beitrag zu ECoN	ECoN [c)]
Zentralion $Rb(1)^+$				
Rb(1)-Te	376,8(3)	153,5	1,165	1,165
Rb(1)-Te	379,0(3) 2×	154,4	2,261	3,426
Rb(1)-Te	412,1(3) 2×	167,9	1,275	4,702
Rb(1)-Rb(2)	416,0(3) 2×	208,0	0,029	4,731
Rb(1)-Rb(2)	421,9(3) 2×	211,0	0,018	4,749
Rb(1)-Rb(2)	433,7(3)	216,9	0,003	4,752
Rb(1)-Rb(2)	446,6(3)	223,3	0,001	4,753
Rb(1)-Rb(1)	474,9(1) 2×	237,4	0.000	**4,753**
Rb(1): ECoN = 4,753; MEFIR [b)] = 157,8 pm				
Zentralion $Rb(2)^+$				
Rb(2)-Te	353,5(3)	144,0	1,075	1,075
Rb(2)-Te	356,7(2) 2×	145,4	2,039	3,114
Rb(2)-Te	366,0(3)	149,1	0,866	3,979
Rb(2)-Rb(1)	416,0(3) 2×	208,0	0,001	3,981
Rb(2)-Rb(1)	421,9(3) 2×	211,0	0,001	3,981
Rb(2)-Rb(2)	422,8(4) 2×	211,4	0,001	3,982
Rb(2)-Rb(1)	433,7(3)	216,9	0.000	3,982
Rb(2)-Rb(1)	446,7(3)	223,3	0.000	**3,982**
Rb(2): ECoN = 3,982; MEFIR = 145,8 pm				
Zentralion Te^{2-}				
Te-Rb(2)	353,5(3)	209,4	1,241	1,241
Te-Rb(2)	356,7(2) 2×	211,4	2,375	3,616
Te-Rb(2)	366,0(3)	216,9	1,034	4,650
Te-Rb(1)	376,8(3)	223,2	0,861	5,511
Te-Rb(1)	379,0(3) 2×	224,5	1,652	7,163

Fortsetzung und Erläuterungen umseitig

Fortsetzung der **Tabelle 1.16** Interatomare Abstände und effektive Koordinationszahlen in α-Rb_2Te

Te-Rb(1)	412,1(3) 2×	244,2	0,760	7,923
Te-Rb(2)	535,3(3)	317,2	0,000	**7,923**
Te: ECoN = 7,923; MEFIR = 218,1 pm				

[a)] effektiver Ionenradius

[b)] mittlerer effektiver Ionenradius

[c)] effektive Koordinationszahl; zur Definition siehe Kap. A.1.2 im Anhang; Abweichungen in der Summation sind auf Rundungsfehler zurückzuführen.

Die Daten in Tabelle 1.16 zeigen, daß die effektiven Koordinationszahlen für Rb(1) und Te nicht mit den klassischen Vorstellungen einer oktaedrischen bzw. dreifach überkappt trigonal-prismatischen Umgebung übereinstimmen.

Der ECoN-Wert für Rb(1) liegt mit 4,75 nahe bei der für eine tetragonal-pyramidale Anordnung zu erwartenden Koordinationszahl und ist also auf die Auslenkung des Rb(1)-Ions aus dem Oktaederzentrum zurückzuführen. Die ECoN erreicht sogar schon unter Berücksichtigung von fünf Tellurionen den Wert 4,70. Das sechste Tellurion hat bei einem Abstand von 538,6(3) pm keinen Einfluß mehr auf die Koordinationszahl von Rb(1) und ist in Tabelle 1.16 nicht aufgeführt.

Die berechnete ECoN für Tellur liegt mit 7,92 im nach den Abständen zu erwartenden Bereich zwischen 7 und 9 und setzt sich vollständig aus den Anteilen der neun Liganden zusammen, welche die Ecken des dreifach überkappten trigonalen Prismas (Abb. 1.16) bezeichnen.

Die Asymmetrie der Koordinationssphäre des Tellurions äußert sich insbesondere darin, daß das Zentralteilchen von einer Kante des trigonalen Prismas weg, auf eine Prismenrechteckfläche hin ausgelenkt ist. Diese Asymmetrie tritt in ähnlicher Weise auch bei Kationen mit einsamen Elektronenpaaren (ns^2-Kationen) in anderen Verbindungen des $PbCl_2$-Strukturtyps auf. Es handelt sich bei letzteren also wahrscheinlich nicht allein um einen „lone-pair-Effekt“, sondern hängt auch mit anderen Faktoren, wie z.B. der Polarisierbarkeit des Zentralions zusammen. Nichtsdestoweniger bemerkt man bei Vertretern des Bleichloridtyps mit ns^2-Kationen eine deutlichere Abweichung der Kationenposition vom Schwerpunkt ihres Koordinationspolyeders, als bei Verbindungen ohne ns^2-Kationen. Nach Trübenbach [46] bewegen sich die Abweichungen bei salzartigen Verbindungen ohne ns^2-Kationen zwischen 13 und 26 pm, bei solchen mit ns^2-Kationen zwischen 29 und 82 pm (Beispiele:

$BaCl_2$: 15,4 pm, $PbCl_2$: 41,1 pm). Um zu überprüfen, ob dieser Sachverhalt auf α-Rb_2Te übertragbar ist, wurde auch hier die Abweichung des Zentralteilchens, hier Te^{2-}, vom Schwerpunkt des dreifach überkappten trigonalen Prismas berechnet.

Die Koordinaten des Schwerpunktes wurden ohne Gewichtung durch arithmetische Mittelung der Rubidiumkoordinaten bestimmt. Hieraus ergibt sich eine Abweichung des Tellurions um 20,96 pm vom Schwerpunkt des Koordinationspolyeders. Dieser Wert liegt in dem erwarteten, für Verbindungen ohne ns^2-Kationen typischen Bereich.

1.3.3.2 Elektrische Nullpotentialflächen und Strukturfeld

In ionischen Strukturen bestimmen die elektrostatischen Kräfte die Eigenschaften des Materials. Die chemische Bindung wird in erster Linie durch die interionischen Coulomb-Wechselwirkungen hervorgerufen. Der Beitrag der elektrostatischen Energie liefert den Hauptanteil an der Gitterenergie.

In Jahre 1984 wurden die ersten Forschungen über Potentialflächen im Kristallraum mit Hilfe von Gitterpotentialberechnungen unternommen [48], [49]. Eine Klassifizierung von periodischen Nullpotentialflächen (POPS) aufgrund der Flächentopologie war bei ionischen Vertretern des $PbCl_2$-Strukturtyps erfolgreich, da sie eine weitere Unterteilung von Strukturen eines Typs gestattet [50]. Die strukturellen Freiheitsgrade in bezug auf die Gitterparameterverhältnisse dieses orthorhombischen Strukturtyps (Raumgruppe Pnma) sind bereits von Shoemaker, Jeitschko, Flahaut und Thevet untersucht und in Strukturfelddiagrammen dargestellt worden [51], [52], [53] (Abb. 1.22).

Die Flächentopologie der POPS bietet gegenüber dem Strukturfelddiagramm zusätzlich die Möglichkeit, auch die Freiheitsgrade der Atompositionen zu berücksichtigen (Wyckoff-Position 4c: x, 1/4, z). Beyer [50] konnte zeigen, daß sich die ionischen Strukturen des $PbCl_2$-Typs stets einer von genau drei Flächentopologien zuordnen lassen (Abb. 1.23). Hierbei besteht folgende Analogie zu der Einteilung von Familien im Strukturfelddiagramm (Abb. 1.22): Die zur $PbCl_2$-Familie zählenden Verbindungen besitzen bis auf $PbBr_2$ und $SnCl_2$ die POPS-Topologie des Flächentyps I, während die Verbindungen der SbSI-Familie (inclusive $PbBr_2$ und $SnCl_2$) sich die Flächentypen II und III teilen [50].

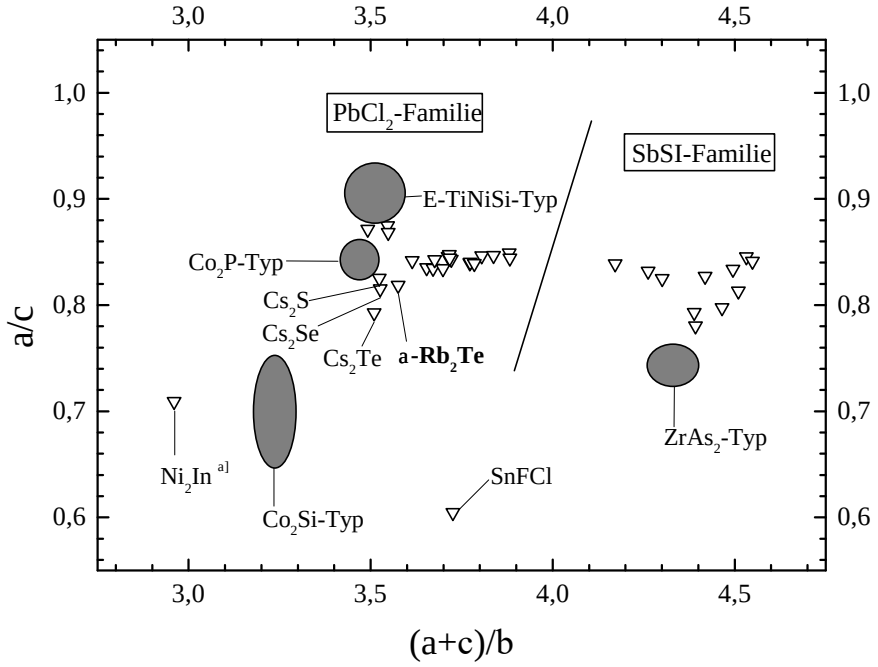


Abbildung 1.22 Erweitertes Strukturfelddiagramm des $PbCl_2$-Typs nach Jeitschko [53]; Die Bereiche der kovalenten und der intermetallischen Verbindungen sind schraffiert und z. T. verkleinert dargestellt. Quellen: [53], [61],[46], [50]; Cs_2S und Cs_2Se: [34], Cs_2Te: [9], Ni_2In: [62].

a) Ni_2In gehört nicht zum $PbCl_2$-Strukturtyp, wurde aber in das Diagramm aufgenommen, weil seine Kristallstruktur den Aristotyp des (anti-)$PbCl_2$-Strukturtyps darstellt (siehe Kap. 1.3.4.3).

Da es sich bei α-Rb_2Te um einen ionischen Vertreter des anti-$PbCl_2$-Strukturtyps handelt, ist die Berechnung der elektrischen Potentiale und eine Darstellung der POPS auch hier eine gute Möglichkeit, die Kristallstruktur zu beschreiben. Wie Abbildung 1.24 zeigt, ist α-Rb_2Te in Übereinstimmung mit der Lage im Strukturfelddiagramm dem Flächentyp I zuzuordnen. Das gleiche gilt auch für Cs_2Te (Strukturparameter nach [9]).

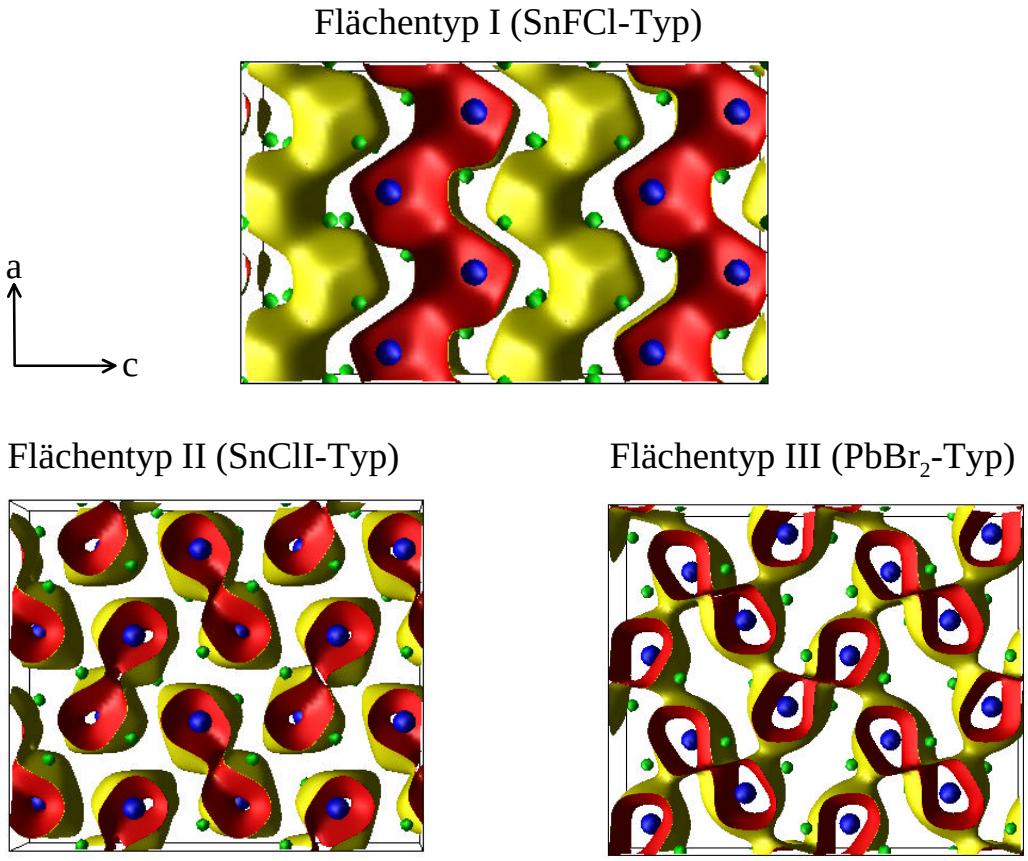


Abbildung 1.23 Topologien der Nullpotentialflächen (POPS) beim $PbCl_2$-Strukturtyp nach [50]; Kationen sind blau, Anionen grün, die den positiven Potentialraum begrenzende Seite der POPS ist jeweils rot, die den negativen Potentialraum begrenzende Seite gelb dargestellt.

Man erkennt, daß die Räume negativen Potentials zu gewinkelten Schläuchen angeordnet sind, welche die in Abbildung 1.17 dargestellte Faltblattstruktur nachzeichnen. Der Raum positiven Potentials, in dem sich die Anionen befinden, ist zusammenhängend und wird von den negativen Potentialschläuchen durchzogen. Die einzelnen Potentialschläuche sind in [1 0 0]-Richtung unendlich ausgedehnt und streng voneinander separiert.

Für die Berechnung der Potentialflächen wurde das Programm COUPOT [50] verwendet. Zur graphischen Darstellung diente der IBM Visualization DATA EXPLORER [58].

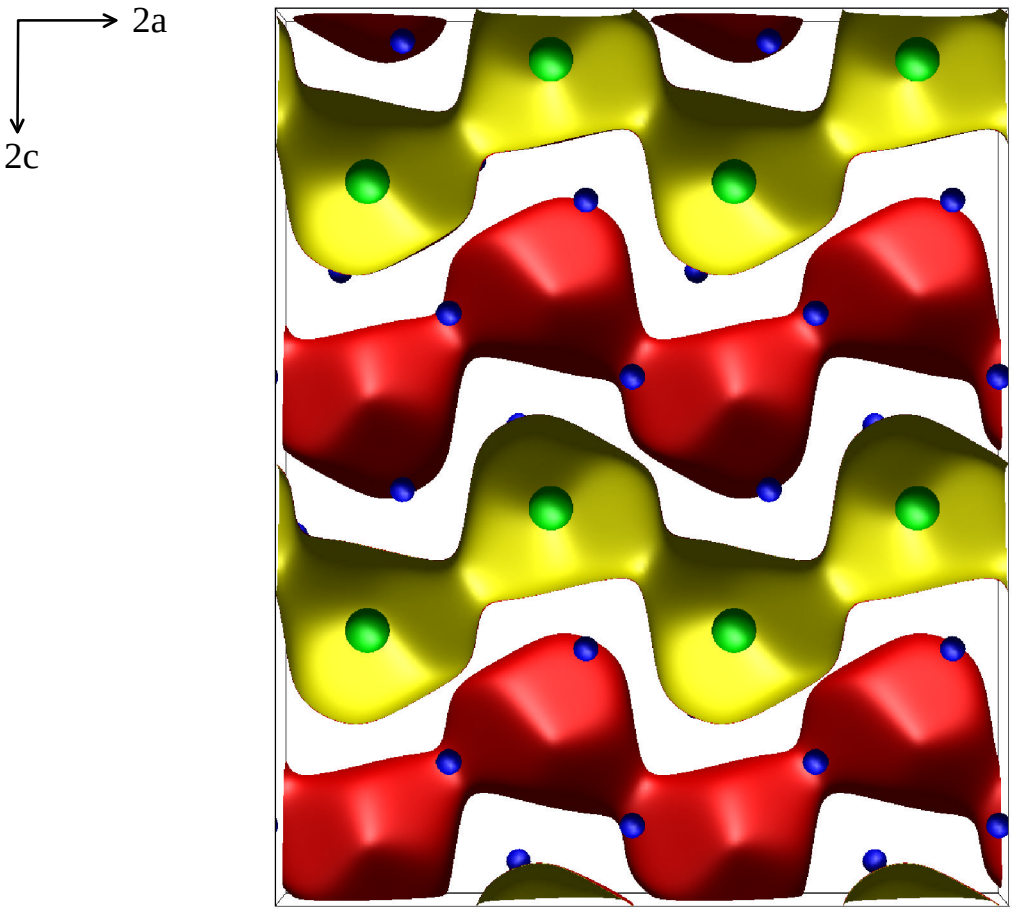


Abbildung 1.24 POPS-Topologie von α-Rb_2Te; Kationen sind blau, Anionen grün, die den positiven Potentialraum begrenzende Seite der POPS ist jeweils rot, die den negativen Potentialraum begrenzende Seite gelb dargestellt.

1.3.4 Die Kristallstruktur von b-Rb_2Te

1.3.4.1 Effektive Koordinationszahlen und Polyeder

β-Rb_2Te kristallisiert im hexagonalen Ni_2In-Strukturtyp mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Kristallstruktur ist eng verwandt mit der NiAs-Struktur. Im NiAs liegt eine hexagonal dichteste Anionenpackung vor, deren Oktaederlücken vollständig mit den Kationen besetzt sind. Letztere bilden ein hexagonal primitives Gitter. In der Hälfte der trigonalen Prismen dieses Gitters befinden sich die Anionen. Füllt man die zweite Hälfte der trigonalen Prismen mit Kationen (Ni(2)), so gelangt man zum Ni_2In-Typ, wo sowohl Indium, wie auch Ni(2) je eine hexagonal dichteste Packung aufbauen. Es handelt sich also um eine Auffüllungsvariante des NiAs-Typs (Abb. 1.25).

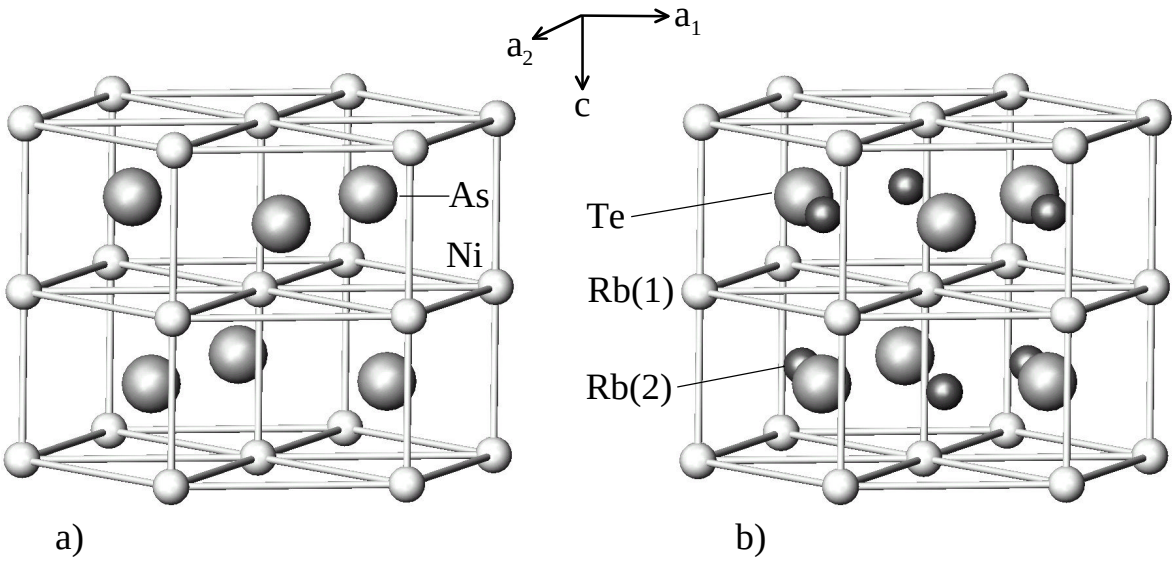


Abbildung 1.25
a) Kristallstruktur von NiAs, Gitterparameter: a = 357 pm, c = 510 pm [86]
b) β-Rb_2Te

In β-Rb_2Te befinden sich sowohl die Te- als auch die Rb(2)-Ionen auf den Positionen zweier hexagonal dichtester Packungen.

Die Koordinationssphäre des Rb(1)-Ions (Positionen 0, 0, 0 und 0, 0, 1/2) besteht aus 6 Rb(2)-Ionen und 6 Te-Ionen im gleichen Abstand und zusätz-

lich noch zwei Rb(1)-Ionen jeweils im Abstand c/2 vom Zentralion. Das resultierende Koordinationspolyeder ist somit ein zweifach überkapptes hexagonales Prisma (KZ (12 + 2), Abb. 1.26). Dieses Koordinationsmotiv ist für Strukturen ionischer Verbindungen ungewöhnlich, da zur direkten Kationenumgebung sowohl Anionen als auch Kationen zählen und somit Kationen durch Kationen koordiniert werden. Die Abstände Ligand-Zentralion im Prisma sind aber so groß, daß die berechnete effektive Koordinationszahl (ECoN, siehe Kap. A.1.2 im Anhang) für Rb(1) unter 12 liegt, obgleich jedes der 14 Ionen der Koordinationssphäre einen deutlichen Beitrag zur ECoN liefert. (Tab. 1.17).

Zur Berechnung der ECoN wurden die Ionenradien 152 pm und 221 pm für Rb^+ bzw. Te^{2-} nach Shannon [20] verwendet, ohne eine Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen.

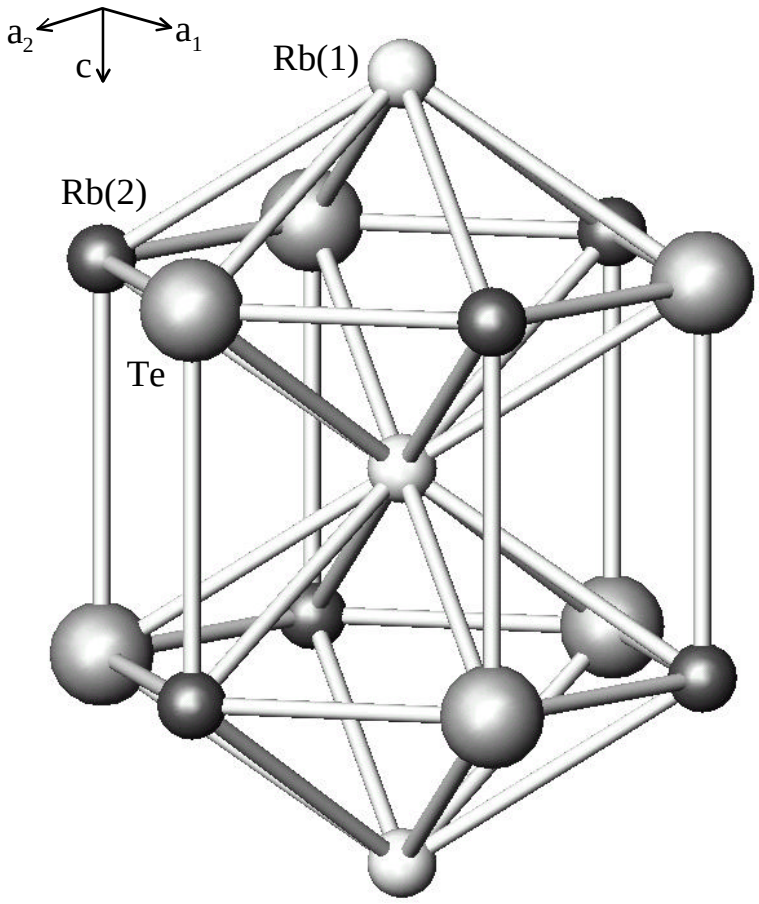


Abbildung 1.26 Koordinationssphäre des Rb(1)-Ions in β-Rb_2Te

Das Koordinationspolyeder von Rb(2) ist ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, welches von zwei weiteren Tellurionen im Abstand c/2 koordiniert ist, sodaß ein fünffach überkapptes trigonalen Prisma resultiert (Abb. 1.27.a). Dieses gehört zu den Edshammar-Polyedern und trägt die Bezeichnung ^{11}E [79]. In der für diese Polyeder üblichen Bezeichnung kommt die Zahl der Polyederecken zum Ausdruck. Allgemein erhält man Edshammar-Polyeder durch Ineinanderschieben einer beliebigen Zahl von Würfeln längs einer der dreizähligen Achsen (Raumdiagonalen), so daß zwei aufeinanderfolgende Würfel in drei Eckpunkten übereinstimmen. Führt man dies mit zwei Würfeln durch, so gelangt man zur Eckenzahl $2 \cdot 8 - 3 = 13$. Außerdem verschwindet von jedem Würfel eine Ecke im Volumen des anderen, so daß sich als resultierende Eckenzahl 11 ergibt (Abb. 1.27.b). Mit drei Würfeln gelangt man auf gleiche Weise zur Eckenzahl $11 + 8 - 3 - 2 = 14$ (^{14}E-Polyeder) u.s.w. Die dreizählige Symmetrie dieser Vielflächner bleibt erhalten.

Die β-Rb_2Te-Struktur kann als hexagonal dichteste Packung von mit Rb(2)-Ionen besetzten Edshammar-Polyedern beschrieben werden. Ähnliches gilt für die NiAs-Struktur, bei der jedoch alle Edshammer-Polyeder leer bleiben.

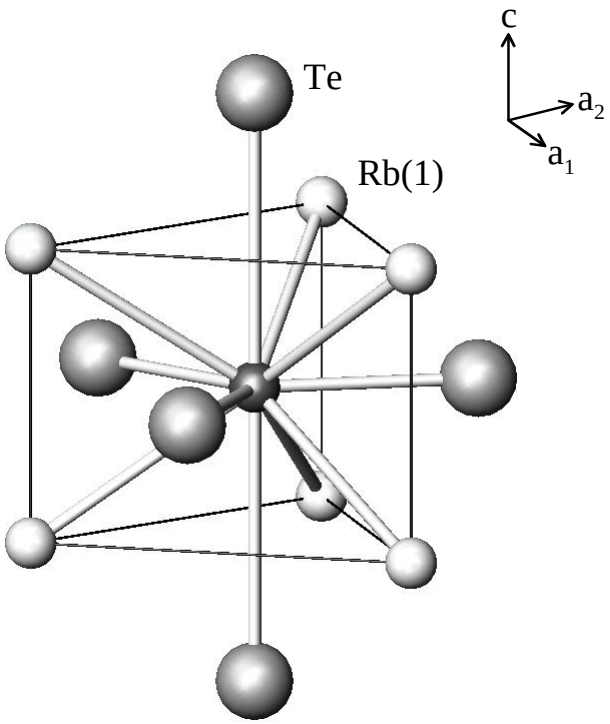


Abbildung 1.27.a Koordinationssphäre des Rb(2)-Ions in β-Rb_2Te

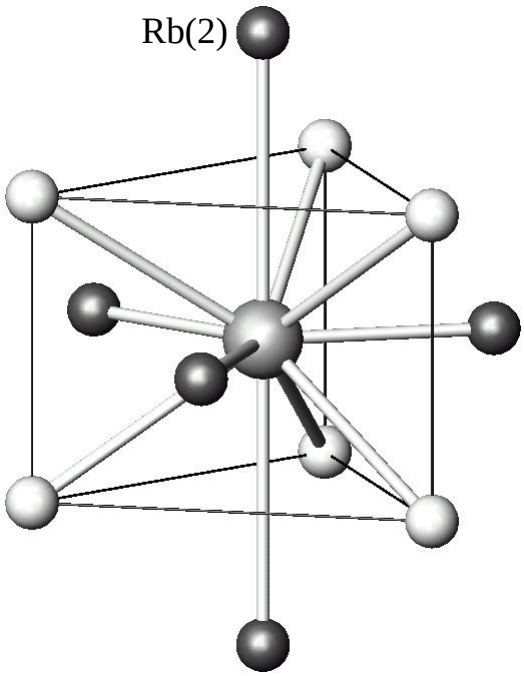


Abbildung 1.28 Koordinationssphäre des Te-Ions in β-Rb_2Te

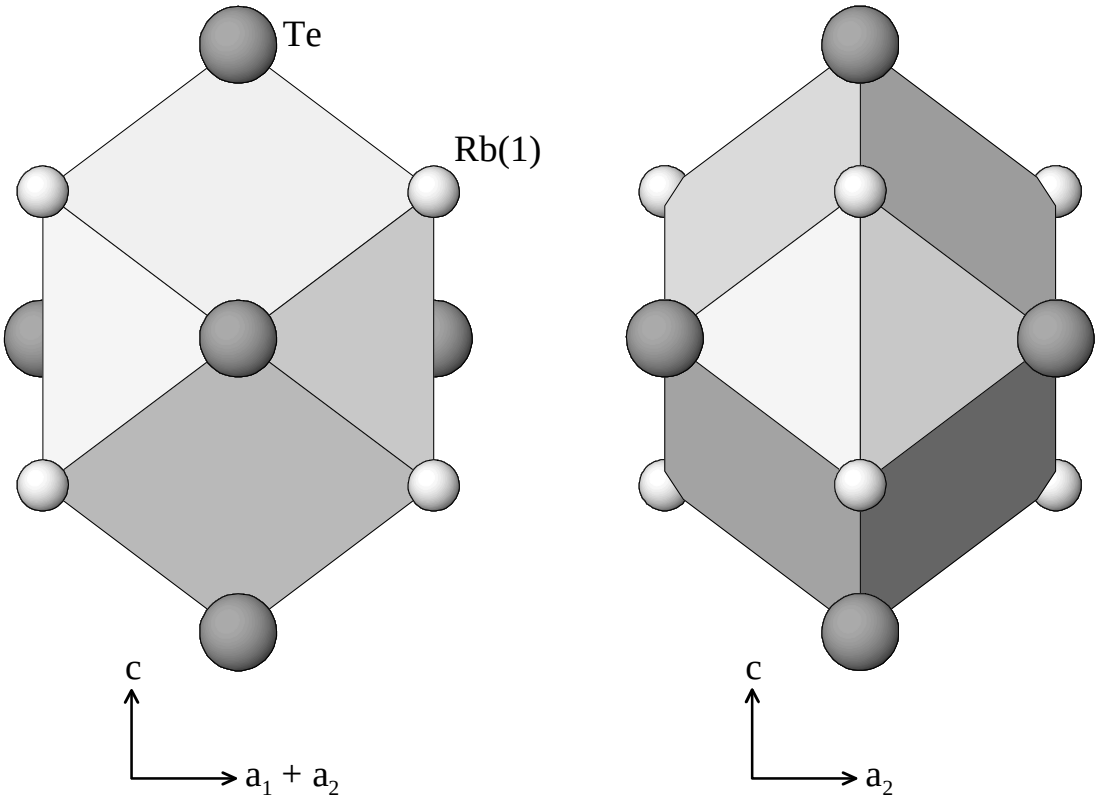


Abbildung 1.27.b Koordinationssphäre des Rb(2)-Ions in β-Rb_2Te, Darstellung als Edshammar-Polyeder in zwei Blickrichtungen

Die Geometrie der Te-Koordination stimmt mit derjenigen des Rb(2)-Ions überein, da diese Ionen die Positionen (2c) und (2d) mit den Koordinaten (1/3, 2/3, 1/4 und 2/3, 1/3, 3/4) und (1/3, 2/3, 3/4 und 2/3, 1/3, 1/4) und gleicher Punktsymmetrie $\bar{6}m2$ besetzen (Abb. 1.28). Die fünf Kappen des trigonalen Prismas sind im Fall der Rb(2)-Koordination Tellur-, die Prismenecken aber Rb(1)-Ionen, während das Tellurion selbst von 11 Rubidiumionen umgeben ist, wobei die Rb(2)-Ionen die Prismenkappen bezeichnen. Aufgrund der unterschiedlichen Radien der Ionen ($r(Rb^+)$ = 152 pm, $r(Te^{2-})$ = 221 pm [20]) unterscheiden sich die effektiven Koordinationszahlen für Rb(2) und Te erheblich (Tab. 1.17). Vor allem im Fall des Rb(2)-Kations ist der ECoN-Wert von 3,12 bei einer Nachbarzahl von 11 bemerkenswert klein.

Tabelle 1.17 Interatomare Abstände und effektive Koordinationszahlen in β-Rb_2Te (Erläuterungen in Kap. A.1.2 im Anhang). Für die verwendeten Ionenradien wurde keine Temperaturabhängigkeit berücksichtigt: $r(Rb^+)$ = 152 pm, $r(Te^{2-})$ = 221 pm [20].

	d (pm)	r* (pm) [a]	Beitrag zu ECoN	ECoN [c]
Zentralion $Rb(1)^+$				
Rb(1)- Rb(2)	421,03(3) 6×	210,5	2,104	2,104
Rb(1)-Te	421,03(3) 6×	171,6	8,948	11,052
Rb(1)-Rb(1)	459,50(5) 2×	229,8	0,171	**11,223**
Rb(1): ECoN = 11,223; MEFIR [b] = 186,8 pm				
Zentralion $Rb(2)^+$				
Rb(2)-Te	352,82(3) 3×	143,8	3,076	3,076
Rb(2)-Rb(1)	421,03(3) 6×	210,5	0,001	3,077
Rb(2)-Te	459,50(5) 2×	187,3	0,047	**3,124**
Rb(2): ECoN = 3,124; MEFIR = 145,8 pm				
Zentralion Te^{2-}				
Te-Rb(2)	352,82(3) 3×	209,0	3,828	3,828
Te-Rb(1)	421,03(3) 6×	249,5	1,836	5,663
Te-Rb(2)	459,50(5) 2×	272,3	0,136	**5,799**
Te: ECoN = 5,799; MEFIR = 219,0 pm				

[a] effektiver Ionenradius

[b] mittlerer effektiver Ionenradius

[c] effektive Koordinationszahl; Abweichungen in der Summation sind auf Rundungsfehler zurückzuführen.

1.3.4.2 Symmetrieabbau des Ni_2In-Strukturtyps

Die Ni_2In-Struktur bildet den Aristotyp des anti-$PbCl_2$-Strukturtyps [46]. Das Schema des Symmetrieabbaus ist in Abbildung 1.29 dargestellt.

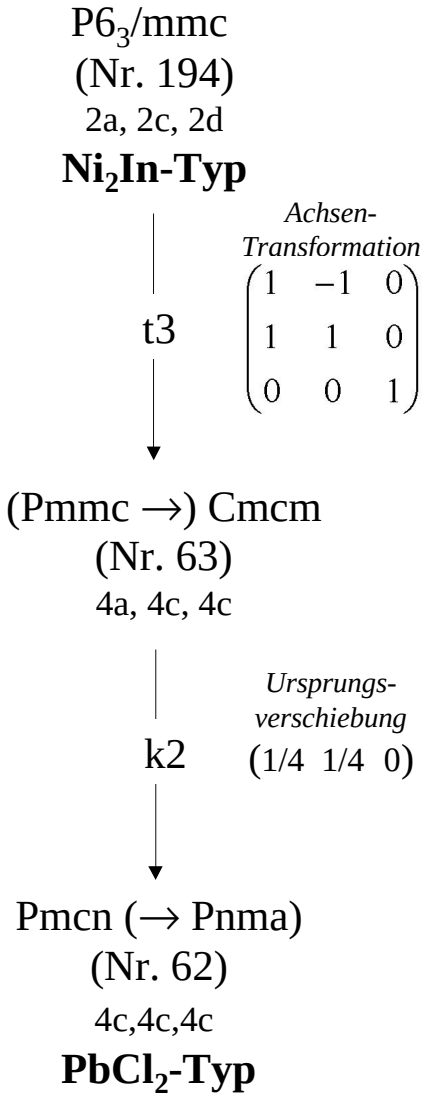


Abbildung 1.29 Symmetrieabbau des Ni_2In-Strukturtyps

Die hexagonale Struktur des Ni_2In läßt sich mit einer orthorhombischen Elementarzelle doppelten Volumens beschreiben. Hierzu ist folgende Gittertransformation notwendig:

$$\underline{a}_{ort} = \underline{a}_{hex} + \underline{b}_{hex}$$
$$\underline{b}_{ort} = -\underline{a}_{hex} + \underline{b}_{hex}$$
$$\underline{c}_{ort} = \underline{c}_{hex}$$

Die zugehörige Matrixoperation lautet

$$\left(\underline{a}_{ort} \quad \underline{b}_{ort} \quad \underline{c}_{ort}\right) = \left(\underline{a}_{hex} \quad \underline{b}_{hex} \quad \underline{c}_{hex}\right) \cdot \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 1.9)}$$

Nach [46] führt der Symmetrieabbau der Ni_2In-Struktur zur Raumgruppe Cmcm (Nr. 63) und in einem zweiten Schritt zur Raumgruppe des $PbCl_2$-Strukturtyps, Pnma (Nr. 62).

Die Gitterparameter des hexagonalen β-Rb_2Te lauten nach Transformation in die Raumgruppe Pnma dann:

$$a_{ort} = c_{hex} = 919{,}0 \text{ pm},$$
$$b_{ort} = a_{hex} = 611{,}1 \text{ pm und}$$
$$c_{ort} = \sqrt{3}\, a_{hex} = 1058{,}5 \text{ pm}.$$

Zum Vergleich seien die Gitterparameter der orthorhombischen α-Modifikation noch einmal aufgeführt:

$$a_{\alpha-Rb_2Te} = 896{,}6 \text{ pm},$$
$$b_{\alpha-Rb_2Te} = 557{,}2 \text{ pm und}$$
$$c_{\alpha-Rb_2Te} = 1095{,}4 \text{ pm}.$$

Zur Diskussion der Phasenumwandlung und struktureller Ähnlichkeiten von α- und β-Rb_2Te im folgenden Kapitel ist der Symmetrieabbau und die damit verbundene Transformation des Gitters von Nutzen.

1.3.5 Zur Phasenumwandlung a-Rb_2Te « b-Rb_2Te

Bei der thermischen Expansion (siehe Kap. 1.2.3.2) wandert im Strukturfelddiagramm (Abb. 1.30) der Punkt für α-Rb_2Te in einen Bereich intermetallischer Verbindungen vom Co_2P-Typ.

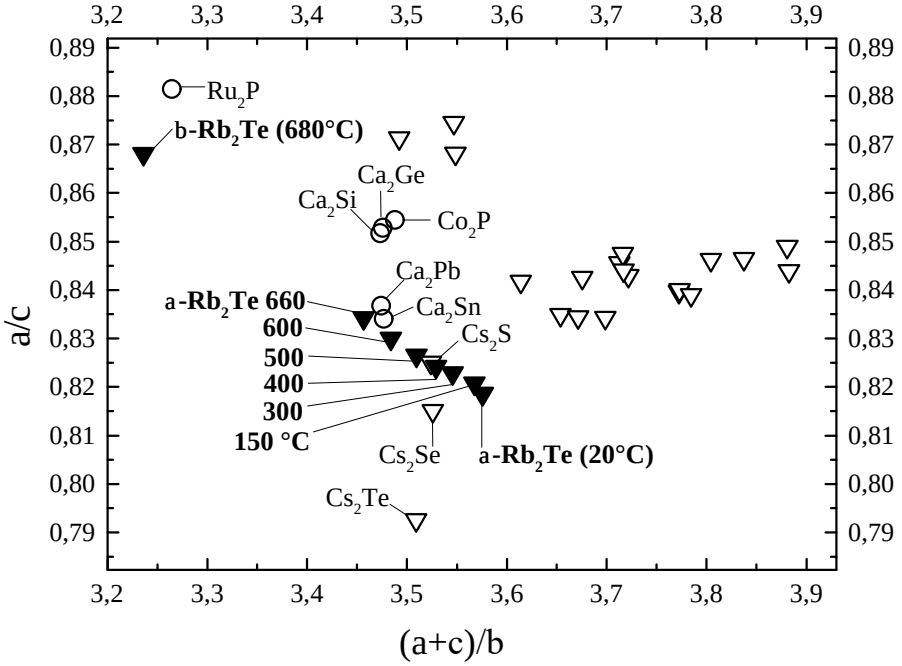


Abbildung 1.30 Strukturfelddiagramm der $PbCl_2$-Strukturfamilie; Intermetallische Verbindungen sind durch Kreise, ionische durch Dreiecke gekennzeichnet.

Bei der Temperatur der Phasenumwandlung in die Modifikation β-Rb_2Te (660 °C) ist ein Sprung der Gitterparameter zu beobachten (Abb. 1.31.a), der sich ebenfalls im Strukturfelddiagramm bemerkbar macht.

Es bildet sich die Ni_2In-Struktur des β-Rb_2Te, welche typisch für intermetallische Verbindungen ist, doch die Verhältnisse der Gitterparameter, und somit die Lage im Strukturfelddiagramm, bei 680 °C liegen keineswegs in der Nähe von Ni_2In selbst, wie man durch einen Vergleich mit Abbildung 1.22 (Kap. 1.3.3.2) erkennt.

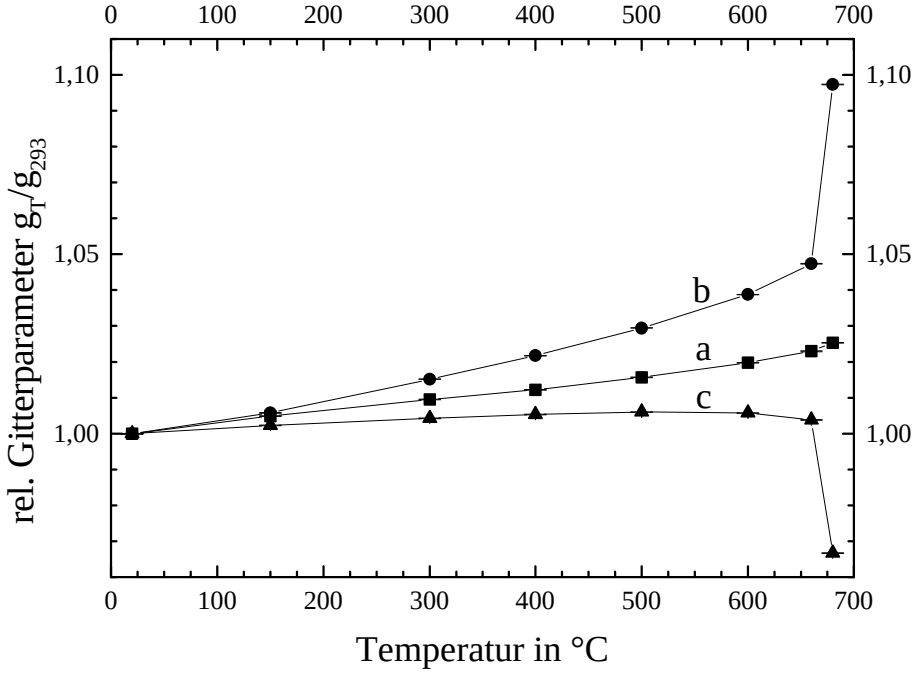


Abbildung 1.31.a Richtungsabhängiges thermisches Expansionsverhalten von Rb_2Te einschließlich des Bereichs der Phasenumwandlung α-$Rb_2Te \leftrightarrow \beta$-$Rb_2Te$, relative Gitterparameter

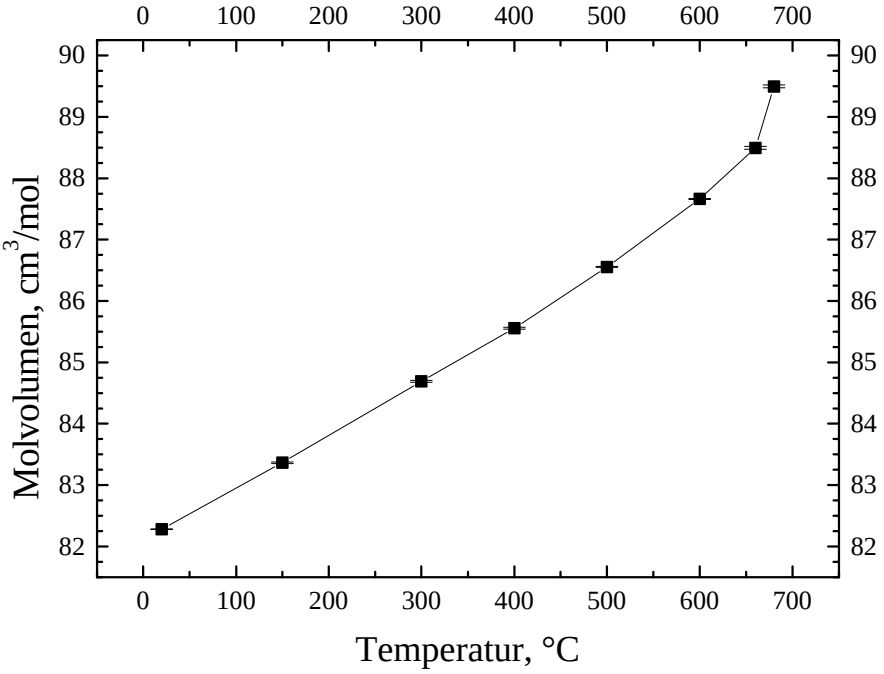


Abbildung 1.31.b Temperaturabhängigkeit des Molvolumens von Rb_2Te einschließlich des Bereichs der Phasenumwandlung α-$Rb_2Te \leftrightarrow \beta$-$Rb_2Te$ bei 660 °C

Die sprunghaften Veränderungen der Gitterparameter (Abb. 1.31.a) und, obgleich etwas schwächer, des Volumens (Abb. 1.31.b) weisen darauf hin, daß es sich um eine Phasenumwandlung erster Ordnung handelt. Eine weitere Beobachtung unterstützt diese Vermutung: Die Phasenumwandlung zeigt die Erscheinung der Hysterese. Bei verschiedenen Proben verlief die Phasenumwandlung unterschiedlich stark verzögert und war manchmal in der Richtung $\alpha \rightarrow \beta$ selbst nach mehreren Tagen bei 680 bis 700 °C unvollständig. Allerdings kann hier ein Einfluß von Reaktionen mit der Kieselglaswand der Kapillare nicht ganz ausgeschlossen werden. Nach DTA-Untersuchungen zeigt die Umwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ eine Hysterese von nur etwa 12 °C, während die Hysterese der eher allmählich verlaufenden Umwandlung $\beta \leftrightarrow \gamma$ um 50 °C beträgt.

Der Charakter der Phasenumwandlungen zeigt sich in unterschiedlichen Peakformen der DTA-Diagramme. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 1.32 die Aufheizkurve einer thermisch vorbehandelten Probe gezeigt, die sich von der des Rohproduktes (Abb. 1.7.a in Kap. 1.2.2.1) in erster Linie durch das Fehlen der monotropen Umwandlung $\omega \rightarrow \alpha$ unterscheidet und außerdem nicht durch irreversible Reaktionen verfälscht wird, wie sie bei inhomogenen bzw. nicht getemperten Proben häufig auftreten. (Eine entsprechende Abkühlkurve ist bereits in Abb. 1.7.b (Kap. 1.2.2.1) dargestellt.)

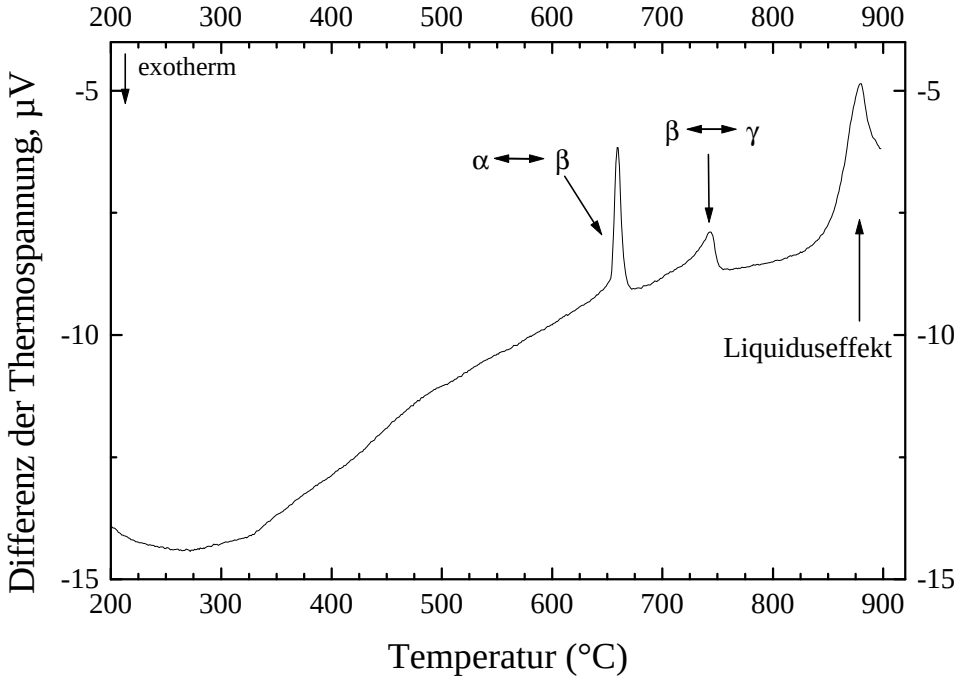


Abbildung 1.32 Differenzthermoanalyse einer vorbehandelten Rb_2Te-Probe; Aufschmelzen, Abschrecken, 1 Woche Tempern bei 400 °C

Man erkennt, daß die Umwandlung $\beta \leftrightarrow \gamma$ sich in einem größeren Temperaturbereich vollzieht, als die Umwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ und schon knapp oberhalb der Temperatur der Umwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ beginnt.

Für die Phasenumwandlung $\alpha \leftrightarrow \beta$ sind strukturelle Ähnlichkeiten der beiden Modifikationen von Bedeutung, da sie den Charakter der Phasenumwandlung bestimmen. Diese Ähnlichkeiten sind aufgrund der Gruppe-Untergruppe-Beziehung (s. Kap. 1.3.4.2) vorhanden und treten anschaulich hervor, wenn man die β-Rb_2Te-Struktur aus [1 -1 0]-Richtung betrachtet; diese entspricht der b-Richtung nach Transformation in das orthorhombische Kristallsystem. Wie Abbildung 1.33 zeigt, gelangt man so zu einer Darstellung, die den direkten Vergleich mit der Faltblattstruktur des α-Rb_2Te ermöglicht [107].

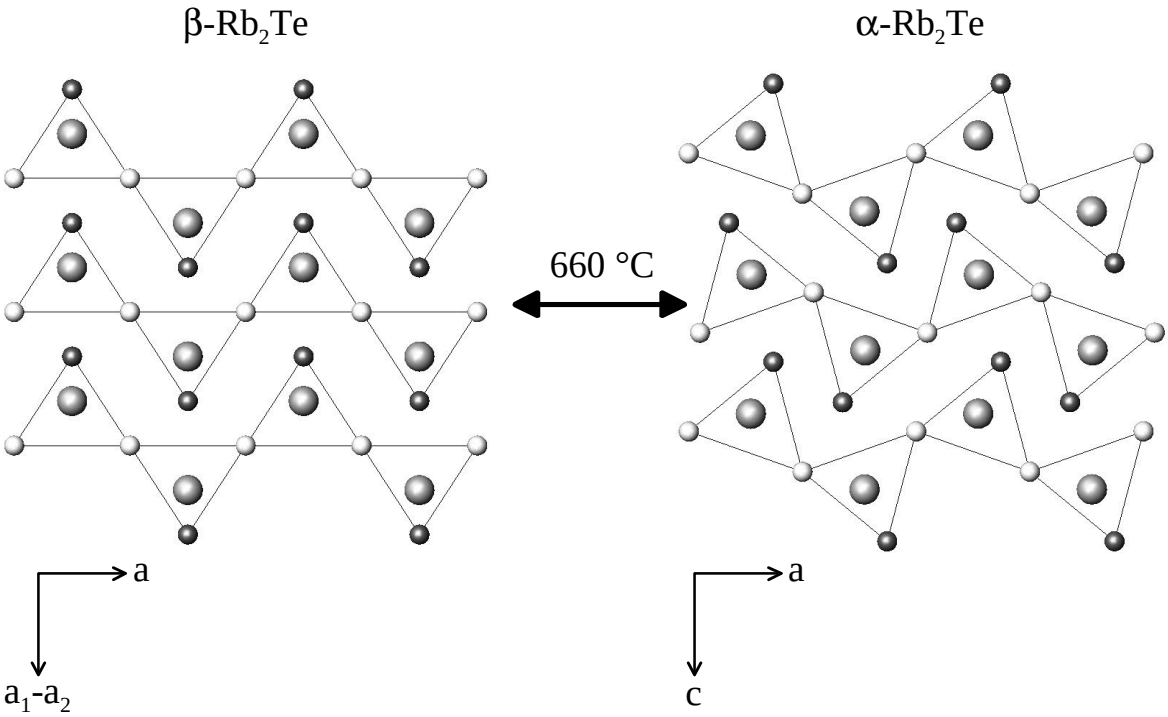


Abbildung 1.33 Vergleich der Strukturen von α- und β-Rb_2Te;
Te: große Kugeln, Rb(1): dunkel, Rb(2): hell

Auch im Ni_2In-Typ erkennt man trigonale Prismen. Diese sind nun aber nicht dreifach, sondern nur einfach überkappt; zwei Kappen sind durch die Aufhebung der Winkelung der „Faltblätter“ verlorengegangen. Die Rb(1)-Atomreihen, welche die Kanten markieren, über welche die Prismenstränge

miteinander verknüpft sind, sind im β-Rb_2Te linear und äquidistant geworden. Dieser charakteristische Unterschied zwischen den Strukturen, scheint durch ein „Glattziehen der einzelnen Faltblätter“ herbeigeführt werden zu können, das sich in der Phasenumwandlung der α- in die β-Modifikation manifestiert.

Die hexagonal dichteste Packung der Telluridionen im β-Rb_2Te ist im α-Rb_2Te schon angelegt. Während die Rb(1)-Ionen jedoch im α-Rb_2Te noch verzerrt oktaedrisch umgeben sind, bewegen sie sich bei der Phasenumwandlung in die Zentren der im hexagonalen β-Rb_2Te symmetrischen Oktaeder.

Indessen wandern die Rb(2)-Ionen aus den Tetraederlücken des α-Rb_2Te heraus, so daß sie im β-Rb_2Te in erster Näherung trigonal planar von Te^{2-}-Ionen umgeben sind, welche die Ecken der gemeinsamen Tetraederflächen bezeichnen.

Nach Schewe-Miller [47] besitzt Natriummonotellurid, welches bei Normalbedingungen den anti-CaF_2-Strukturtyp einnimmt, zwei Hochdruckmodifikationen: β-Na_2Te im anti-Bleichlorid-Strukturtyp und γ-Na_2Te im Ni_2In-Strukturtyp. Daher erscheint es verwunderlich, daß Rb_2Te den letztgenannten Strukturtyp in einer Hochtemperaturphase einnimmt. Dieses Ergebnis wäre bei Tieftemperaturuntersuchungen zu erwarten gewesen. Offensichtlich ist der Einfluß unterschiedlicher Alkalimetallionen auf die Strukturen der Telluride noch nicht verstanden.

Der Ni_2In-Strukturtyp weist vor allem Vertreter aus dem Bereich der intermetallischen Verbindungen auf. Trotzdem wird diese Struktur auch von salzartigen Verbindungen eingenommen, wie die Beispiele β-Rb_2Te und γ-Na_2Te zeigen. Die genannten Telluride besitzen die Struktur des Ni_2In-Typs allerdings nicht bei Normalbedingungen. Es ist also nicht im voraus auszuschließen, daß es sich bei extremen Druck- bzw. Temperaturbedingungen um Metalle handelt. Nach LMTO-Bandstrukturrechnungen [63] ist β-Rb_2Te ein Isolator.

1.3.6 Zusammenfassender Vergleich der Rb_2Te-Modifikationen ω-, α- und β-Rb_2Te

Tabelle 1.18 Vergleich der untersuchten polymorphen Modifikationen von Rb_2Te

		ω-Rb_2Te	α-Rb_2Te	β-Rb_2Te
Strukturtyp		anti-CaF_2	anti-$PbCl_2$	Ni_2In
Raumgruppe		$Fm\bar{3}m$	Pnma	$P6_3/mmc$
Gitterparameter (pm)	a	849,02(3)	896,60(3)	611,10(5)
	b		557,15(2)	919,0(1)
	c		1095,43(3)	
Temperaturbereich		metastabil bis ca. 200 °C	bis 660 °C	660 bis 745 °C
gemittelte [a] interatomare Abstände, pm	Rb(1)-Te	367,6	391,8	421,0
	Rb(2)-Te		358,2	395,5
	Rb-Rb	424,5	447,1	430,6
ECoN(Rb(1)) [b]		4,0	4,753	11,223
ECoN(Rb(2))			3,982	3,124
ECoN(Te)		8,0	7,923	5,799
mittlere ECoN		5,3	5,55	6,72
MAPLE [c] (MJ/mol)		1,90	1,89	1,82
MF [c] ; R (pm)		5,04 ; 368	4,82 ; 354	4,61 ; 353
Molvolumen (cm^3mol^{-1})		92,1 (20 °C)	82,4 (20 °C)	89,5 (680 °C)

[a] Abstände bis 500 pm berücksichtigt

[b] Zur Definition und Berechnung der effektiven Koordinationszahl siehe Anhang A.2.1.

[c] MAPLE (Madelung part of lattice energy) und Madelungkonstanten (MF) wurden mit COUPOT [50] berechnet. Mit der Referenzlänge R (kleinster interatomarer Abstand in pm) besteht folgender Zusammenhang:

$$\mathrm{MAPLE} = \frac{10^6 \cdot e^2 \cdot N_A}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{MF}{R} = 1{,}38934 \cdot \frac{MF}{R}.$$

Hierbei ergibt sich MAPLE mit positivem Vorzeichen in der Einheit J/mol.
Naturkonstanten: e Elementarladung, N_A Avogadro-Zahl, ε_0 elektrische Feldkonstante

Ein Vergleich der berechneten Madelungenergien (Madelung part of lattice energy = MAPLE) zeigt, daß die ionischen Wechselwirkungen in ω- und α-Rb_2Te etwa gleich, in β-Rb_2Te jedoch etwas weniger stark sind. Diese Änderungen korrelieren mit den mittleren effektiven Koordinationszahlen. Die

Unterschiede der MAPLE-Werte erlauben aber keine direkte Aussage über die relative Stabilität der jeweiligen Strukturtypen, weil die interatomaren Abstände und somit die Gittermetrik in die Berechnung mit einfließen. Betrachtet man jedoch die Madelungkonstanten (MF) der drei Strukturen, so erkennt man einen gleichmäßigen Abfall der Stabilität. Dies stimmt mit den allgemeinen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse der vorhandenen Strukturen überein:

Der ionische Charakter nimmt i.a. in der in Tabelle 1.18 angegebenen Reihenfolge von links nach rechts ab. Während der Strukturtyp des Flußspats ausschließlich von ionischen Verbindungen wie z.B. Alkalimetallmonochalkogeniden eingenommen wird, besitzt der $PbCl_2$-Typ neben Metallhalogeniden auch Vertreter wie TiNiSi und Co_2P, und im Ni_2In-Strukturtyp kristallisieren meist intermetallische Verbindungen wie Ln_2In (Ln = Lanthanoid) [64].

2 Zur Kristallchemie von $U_{0,9}Te_3$ und US_3

2.1 Stand der Forschung

2.1.1 $U_{0,9}Te_3$

Aus dem Jahr 1967 [81] stammen die ersten Informationen über ein Urantellurid der ungefähren Formel $UTe_{3,38}$. 1989 lösten Noël und Levet [82] die Struktur des sogenannten β-UTe_3, dessen strukturelle Ähnlichkeit mit $UTe_{3,38}$ lediglich anhand von Pulveraufnahmen des letzteren festgestellt werden konnte [83]. Nachträglich konnte durch mehrere Kristallstrukturanalysen nachgewiesen werden, daß die durch Transportreaktionen zugängliche messingfarbene Verbindung $UTe_{3,38}$ die von Noël und Levet veröffentlichte Struktur des „β-UTe_3“ besitzt [23, 15]. Sie kristallisert im schichtartigen Neodymtritellurid-Strukturtyp mit der Raumgruppe Cmcm und den Gitterparametern a = 435,64(4) pm, b = 2481,8(2) pm und c = 435,96(4) pm. Anhand von Strukturverfeinerungen, EDX-Analysen (energiedispersive Röntgenfluoreszenz), ICP-OES-Analysen (optische Emissionsspektrometrie) und durch die Bestimmung der Dichte der messingfarbenen Phase wurde erkannt, daß es sich um eine nichtstöchiometrische Verbindung mit der Formel $U_{0,9}Te_3$ handelt. Es zeigte sich, daß dieses Urantellurid mit der von Noël und Levet untersuchten Verbindung β-UTe_3 identisch ist. Die Struktur und Zusammensetzung von α-UTe_3, welches im Zirkontriselenid-Strukturtyp kristallisiert, ist indes gesichert [68].

Weitergehende Untersuchungen zeigten, daß $U_{0,9}Te_3$ nicht nur im $NdTe_3$-Typ kristallisiert, sondern darüber hinaus noch andere Modifikationen aufweist, welche polytype Stapelvarianten der Schichtstruktur darstellen. Eine dieser polytypen Modifikationen ist Gegenstand dieser Arbeit (s. Kap. 2.3).

2.1.2 US_3

Die Kristallstrukturen der Urantrichalkogenide USe_3 [90] und UTe_3 sind durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen bestimmt worden [87], [68]. Die Verbindungen kristallisieren im $ZrSe_3$-Strukturtyp mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Das Sulfid US_3 ist seit 1940 bekannt [88] und wurde in der Folge mehrfach synthetisiert und röntgenorgaphisch untersucht [89], [90].

Die Pulveruntersuchungen durch Picon und Flahaut im Jahre 1958 [89] zeigten, daß US_3 isotyp zu USe_3 und UTe_3 kristallisiert. Dieses Ergebnis konnten Grønvold et al. 1968 anhand von Weissenbergaufnahmen bestätigen. Die Daten der Beugungsexperimente erlaubten jedoch nicht die Bestimmung von Atompositionen. Die verwendeten Proben waren durch Reaktion stöchiometrischer Mengen der Elemente U und S synthetisiert worden. Dies geschah in Korundtiegeln, welche sich in evakuierten und verschlossenen Kieselglasampullen befanden. Es ist anzunehmen, daß diese Darstellungsmethode meist Kristalle minderer Qualität lieferte.

Eine zur Züchtung von US_3-Kristallen besser geeignete Methode bieten die von Ellert et al. angewendeten chemischen Transportreaktionen (1971) [91]. Literaturangaben zufolge wurden unter Verwendung von Brom als Transportmittel im Temperaturgradient $800\ °C \rightarrow 700\ °C$ Einkristalle erhalten, welche sich vornehmlich in der heißen Zone bildeten. Dennoch liegt bis heute keine vollständige Strukturinformation über US_3 vor.

Die Einkristallstrukturanalyse von US_3 ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in Kap. 2.4 behandelt.

2.2 Die Synthese von US_3, USe_3 und $U_{0,9}Te_3$

Die Darstellung der Urantrichalkogenide, einschließlich der Verbindung $U_{0,9}Te_3$, erfolgte über chemische Transportreaktionen, bei welchen die Elemente als Ausgangsmaterial eingesetzt wurden. Uran (Kristallhandel Kelpin, 99,9 %; abgereichert, M=237,997 g/mol) lag zunächst als Quader von ca. 1 cm^3 Größe und als 1,5 mm starkes Blech vor. Beide wurden in einer Argon-

Handschuhbox (Firma Braun) mit Hilfe einer elektrischen Kappsäge mit Hartmetallsägeblatt und einer Schneidzange zerkleinert. Die wenige Kubikmillimeter großen Stücke wurden unmittelbar vor der Beschickung der Transportrohre mit einem feinen diamantbesetzten Fräskopf poliert, der über eine biegsame Welle von einem Motor angetrieben wurde. Auf diese Weise konnten letzte oxidische Verunreinigungen beseitigt werden. Schwefel (Merck, pulverförmig, 99 %; mehrmals sublimiert) und Tellur (Fluka, 99,999 %) wurden als Kristalle bis ca. 2 mm Kantenlänge, Selen (Alfa, 99,999 %) in Form von Reguli mit ca. 1 mm Dicke verwendet.

Als Transportmittel für USe_3 und $U_{0,9}Te_3$ dienten $SeBr_4$ bzw. $TeBr_4$ (Synthese aus den Elementen (Brom: Merck, p.a.), Reinigung durch Sublimation). Es wurden schwarze rautenförmige USe_3-Kristalle mit bis zu 5 mm und messingfarbene rechteckige $U_{0,9}Te_3$-Kristalle mit bis zu 9 mm Kantenlänge erhalten. $U_{0,9}Te_3$ bildete sich stets zusammen mit geringen Mengen UTe_3, welches, wie USe_3, in schwarzen Rauten kristallisiert. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß die Verbindung $U_{0,9}Te_3$ über eine gewisse Phasenbreite verfügt. Die Strukturanalyse, bisher an zwei Kristallen, ergab die Summenformeln $U_{0,891(4)}Te_3$ und $U_{0,916(3)}Te_3$ [15]. Das gemeinsame Auftreten mit UTe_3 zeigt an, daß die Transportreaktionen eine sehr ähnliche Wärmetönung besitzen. Es wird daher angenommen, daß die gleichen Gasphasenspezies auftreten. Dies sind die Uranbromide UBr_3 und UBr_4 sowie Te_2-Moleküle.

Für die endothermen Transportreaktionen werden folgende Gleichgewichte diskutiert (vgl. [14]):

$$USe_{3(f)} + \tfrac{3}{2}\,Br_{2(g)} \underset{650°C}{\overset{750°C}{\rightleftharpoons}} UBr_{3(g)} + \tfrac{3}{2}\,Se_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

$$U_{0,9}Te_{3(f)} + \tfrac{3}{2}\cdot 0{,}9Br_{2(g)} \underset{600°C}{\overset{700°C}{\rightleftharpoons}} 0{,}9UBr_{3(g)} + \tfrac{3}{2}\,Te_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.2)}$$

$$U_{0,9}Te_{3(f)} + 2\cdot 0{,}9Br_{2(g)} \underset{600°C}{\overset{700°C}{\rightleftharpoons}} 0{,}9UBr_{4(g)} + \tfrac{3}{2}\,Te_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.3)}$$

Die ersten Experimente zum chemischen Transport von US_3 wurden in dieser Arbeit mit Iod als Transportmittel durchgeführt, welches sich für die Darstellung vieler Chalkogenide eignet (z.B. CdS, FeS, In_2S_3, MoS_2, $TaSe_2$, WSe_2, $MnTe_2$, $TaTe_2$, $ZrTe_3$). Hierbei wurde mit unterschiedlichen Temperaturgradienten gearbeitet: Die untere Temperaturgrenze T_1 variierte zwi-

schen 600 und 750 °C, die obere, T_2, zwischen 700 und 850 °C. Es wurden aber stets nur sehr geringe Substanzmengen nach T_1 transportiert, welche überdies nicht röntgenographisch identifiziert werden konnten. Es kann nur festgehalten werden, daß es sich hierbei nicht um US_3 und um kein bekanntes Disulfid (α-, β- oder γ-US_2) handelt. Die nicht transportierte Masse stellte sich hingegen bei allen Experimenten einwandfrei als β-US_2 heraus, welches, durch Iod mineralisiert, in Form von maximal 0,1 mm großen Kristallen in Erscheinung trat.

Während durch Iod kein Transport von US_3 erreicht werden konnte, erwiesen sich Brom und UBr_4 (Synthese s.u.) für den Transport als geeignet. Uranbromid thermolysiert beim Erwärmen unter Freisetzung elementaren Broms:

$$UBr_{4(f)} \rightleftarrows UBr_{3(g)} + \tfrac{1}{2} Br_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.4)}$$

Da nur unzureichende thermodynamische Daten zu den hier auftretenden Verbindungen in der Literatur zur Verfügung standen (s. Tab. 2.1), konnten die optimalen Versuchsbedingungen höchstens näherungsweise berechnet werden. Dies war in erster Linie für die Synthese von US_3 notwendig. Für den Transport von US_3 mit Brom wird folgende Transportgleichung zugrundegelegt [75]:

$$US_{3(f)} + \tfrac{3}{2} Br_{2(g)} \underset{750°C}{\overset{850°C}{\rightleftarrows}} UBr_{3(g)} + \tfrac{3}{2} S_{2(g)} \qquad \text{(Gl. 2.5)}$$

Damit wird die Bildung von UBr_4 und Schwefelmolekülen S_n mit $n > 2$ sowie von atomarem Schwefel vernachlässigt. Der stets vorhandene Wasserstoff und die Entstehung von Hydriden wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Gleiches gilt für Wasserspuren, die über die eingesetzten Transportmittel Br_2 und UBr_4 ins System gelangt sein konnten.

Die in der Literatur auffindbaren thermodynamischen Daten zu dieser Transportreaktion sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Sie sind unvollständig und unterscheiden sich, je nach Quelle, deutlich voneinander. Nach der Beziehung

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = \frac{-\Delta H_{298K}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298K}^0}{R} - \frac{\int_{298K}^{T} \Delta C_p^0 dT}{RT} + \frac{\int_{298K}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T} dT}{R} \qquad \text{(Gl. 2.6)}$$

mit $$\log_{10} K_p = \frac{\ln K_p}{\ln 10}$$

wurde der dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K_p bei verschiedenen Temperaturen berechnet und gegen die Temperatur (in °C) aufgetragen (Abb. 2.1).

Da für den dargestellten Temperaturbereich keine vollständigen Daten vorhanden sind, wurden unterschiedliche Näherungen vorgenommen, z. B. daß bestimmte thermodynamische Größen temperaturunabhängig sind (s. Abb. 2.1).

Tabelle 2.1.a Thermodynamische Daten für die Transportreaktion Gl. 2.5 (Slovyanskikh et al. [75])

$\Delta H_{298\ K}$	61 kcal·mol^{-1}	=	260 kJ·mol^{-1}
$\Delta S_{298\ K}$	44 cal·mol^{-1}	=	180 J·mol^{-1}
$\Delta C_{p,\ 800\ K}$	-4,2 cal·K^{-1}mol^{-1}	=	18 J·mol^{-1}
$\Delta G_{1170\ K}$	13 kcal·mol^{-1}	=	54 kJ·mol^{-1}
$\Delta G_{1000\ K}$	19 kcal·mol^{-1}	=	79 kJ·mol^{-1}

Tabelle 2.1.b Thermodynamische Daten zu den in der Transportreaktion Gl. 2.4 auftretenden Stoffen (Binnewies, Milke [76])

Standardwerte für Bildungsenthalpie und Entropie				
	$US_{3(f)}$	$Br_{2(g)}$	$UBr_{3(g)}$	$S_{2(g)}$
ΔH^0_{298K} (kJ·mol^{-1})	-544,2	30,9	-394,4	128,6
S^0_{298K} (J·mol^{-1})	138,5	245,4	410	228,2

Wärmekapazität in J·K^{-1}·mol^{-1} als Funktion der Temperatur [a]		gültig bis
$US_{3(f)}$	$C_p(T) = 87{,}03 + 29{,}29\cdot10^{-3}T$	999 K
$Br_{2(g)}$	$C_p(T) = 37{,}36 + 0{,}46\cdot10^{-3}T - 1{,}3\cdot10^{6}T^{-2}$	2000 K
$UBr_{3(g)}$	$C_p(T) = 81{,}94 + 2{,}52\cdot10^{-3}T - 0{,}22\cdot10^{6}T^{2} + 0{,}03\cdot10^{-6}T^{2}$	2000 K
$S_{2(g)}$	$C_p(T) = 35{,}06 + 2{,}58\cdot10^{-3}T - 0{,}29\cdot10^{6}T^{-2}$	2000 K

[a] In den Polynomen $C_p(T)$ ist T als Maßzahl (ohne Einheit) für die Temperatur in K einzusetzen.

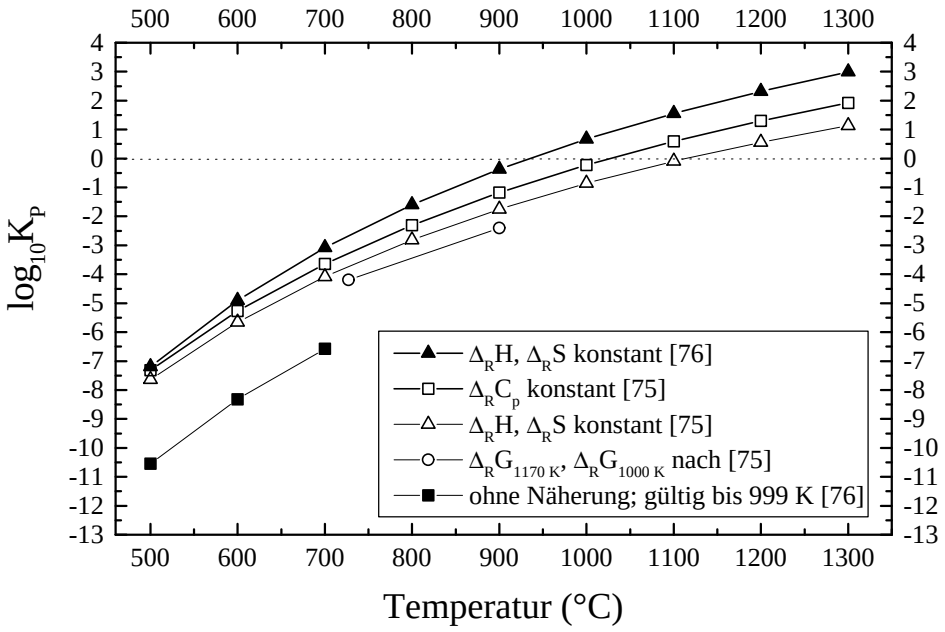


Abbildung 2.1 Zur Transportreaktion von US_3: Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen die Temperatur; Die einzelnen, durch Symbole dargestellten Punkte wurden aus Literaturdaten der thermodynamischen Größen berechnet (vgl. Tab. 2.1):

leere Symbole: thermodynamische Daten nach Slovyanskikh et al. [75]

gefüllte Symbole: thermodynamische Daten nach Binnewies und Milke [76]

Bei $\log K_p = 0$ liegen die günstigsten Bedingungen für eine hohe Transportrate [78]. Der zugehörige Abszissenwert gibt i.d.R. die mittlere Temperatur des bei der Synthese verwendeten Gradienten an. Nach den durchgeführten Berechnungen müßte die mittelere Temperatur über 930 °C liegen.

Die Temperaturen T_1 und T_2, welche den Temperaturgradienten definieren, werden meist so gewählt, daß ihre Differenz ΔT etwa 100 °C beträgt. Durch zu geringe Werte von ΔT kann die notwendige Keimbildung auf der Produktseite ausbleiben, während ein sehr großes Temperaturgefälle häufig zu hoher Defektkonzentration oder gar zu röntgenamorphen Produkten führt.

Die Temperatur der Produktseite sollte nach dieser Faustregel, um eine maximale Transportrate zu erreichen, mindestens bei etwa 880 °C liegen. Dies läßt sich nicht verwirklichen, weil US_3 nach [80] bereits bei 680 °C einen Dissoziationsdruck von 278 Torr = 371 mbar besitzt. Es würde sich bei der Transportreaktion wahrscheinlich ein Gemisch von US_2 und US_3 bilden, zumal nach Slovyanskikh et al. [75] die Entstehung von β-US_2 gegenüber der

von US_3 begünstigt sein soll. Höchstens beim Abkühlen wäre eine teilweise Reaktion von US_2 und gasförmigem S_2 zu US_3 denkbar:

$$US_{2(f)} + \tfrac{1}{2}S_{2(g)} \rightleftharpoons US_{3(f)} \qquad \text{(Gl. 2.7)}$$

Die Temperatur muß also so eingestellt werden, daß einerseits der Dissoziationsdruck klein bleibt, die Transportrate aber zur Bildung von Kristallen ausreicht. Die Erfahrung mit anderen Systemen zeigt, daß die Transportrate oft zur Kristallzüchtung ausreicht, wenn die mittlere Temperatur T_m so gewählt wird, daß $\log_{10}K_p$ im Intervall zwischen -3 und +3 liegt. Damit sollte für $T_m < 700$ °C kein präparatives Ergebnis zu erwarten sein.

Die Reaktionen wurden in sorgfältig ausgeheitzten und auf $p < 10^{-4}$ mbar evakuierten Kieselglasampullen von 16 cm Länge und 19 mm Außendurchmesser durchgeführt. Die Edukte Uran und Schwefel wurden in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Die Uranmasse betrug stets um 250 mg, die Bromkonzentration in der Transportampulle[4] lag bei 0,8 mg/cm^3. Daten zur Reaktionsführung sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Neben den zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen wurden US_3-Kristalle mit bis zu 12 mm Kantenlänge bei einer Dicke von 0,4 mm erhalten.

Tabelle 2.2 Experimentelle Bedingungen für die Transportreaktionen

Präparat	Transportmittel	Temperaturgradient	Produkte
US_3	Br_2, UBr_4	850 → 750 °C	US_3, sehr wenig UOS
USe_3	$SeBr_4$	750 → 650 °C	USe_3
$U_{0,9}Te_3$	$TeBr_4$	700 → 600 °C	$U_{0,9}Te_3$, UTe_3

[4] Bei Verwendung von UBr_4 wurde zur Berechnung der Bromkonzentration in der Transportampulle angenommen, das Bromid sei vollständig dissoziiert.

2.2.1 Die Synthese von UBr_4

Für den Einsatz als Transportmittel eignet sich Urantetrabromid nur im trockenen Zustand. Da die Verbindung jedoch extrem hygroskopisch ist, kann sie in Pulverform selbst in der Argonbox nicht gut gehandhabt werden. Die Einwaage kleiner Mengen ist überdies genauer, wenn größere Kristalle vorliegen, die nicht an Gefäßwänden haften. Daher wurden die Synthesebedingungen so gewählt, daß das Produkt die Möglichkeit besitzt, zu kristallisieren. Unter den verschiedenen Darstellungsmethoden sind solche zu bevorzugen, bei denen eine direkte Bromierung des Uranmetalls durchgeführt wird [16]. In der Literatur sind Synthesemöglichkeiten bekannt, bei denen UBr_4, im Kilogrammaßstab hergestellt, in Form von Blättchen anfällt [16]. Eigene Experimente zeigten, daß der relativ komplizierte Versuchsaufbau für die Synthese im großen Maßstab zur Darstellung kleiner Substanzmengen sehr vereinfacht werden kann, und sich dadurch die Möglichkeit bietet, isometrische Kristalle zu züchten, die leichter präparativ handhabbar sind als Blättchen.

Die Darstellung von Urantetrabromidkristallen gelang durch Reaktion der Elemente und anschließende Sublimation in Kieselglas-“Doppelampullen“ (siehe Abb. 2.2). Hierbei wird mit Brom-Überschuß (Brom: Merck, p.a.) gearbeitet. Die Ampullen besitzen einen Außendurchmesser von ca. 2 cm, eine Wanddicke von 2 mm und eine Gesamtlänge von ca. 20 cm. In der Mitte befindet sich eine Verjüngung, die als Abschmelzstelle dient. Die Abmessungen wurden dem Temperaturgefälle des verwendeten Röhrenofens angepaßt, damit die Ampulle so im Ofen plaziert werden kann, daß an dem einen Ende die Temperatur 600 °C, am anderen 450 °C beträgt. Uran (Kristallhandel Kelpin, 99,9 %) wird als massives, blank poliertes Stück in der Argonbox, Brom an der Luft im Argongegenstrom in die Ampulle gefüllt. Sobald die Ampulle verschlossen ist, wird das Uranstück direkt neben die Verjüngung positioniert. Dann wird die Ampulle so in den Ofen gelegt, daß die Seite mit dem Uran die kältere ist. Am Ort des Uranstücks sollte später eine Temperatur von etwa 500 °C herrschen (siehe Abb. 2.2).

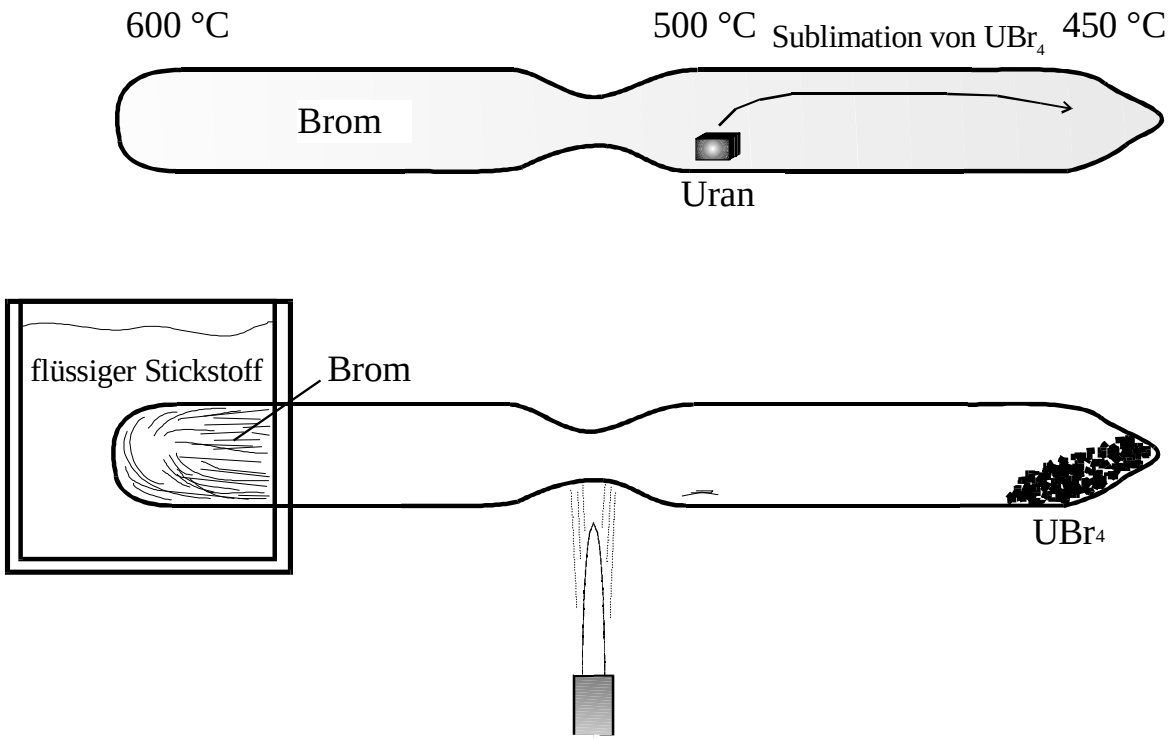


Abbildung 2.2 Darstellung von UBr_4 in einer Kieselglas-Doppelampulle

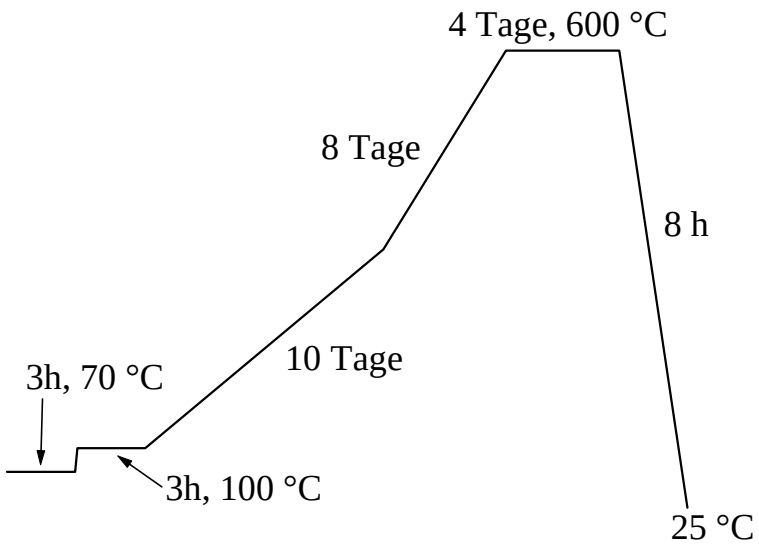


Abbildung 2.3 Temperaturprogramm zur Darstellung von UBr_4

Zum Gelingen des Experiments ist die Einhaltung des in Abb. 2.3 dargestellten Temperaturprogramms notwendig. Bei zeitlicher Verkürzung der Aufheizphase bilden sich blättchenförmige und keine isometrischen Kristalle. Auch die Position des Urans besitzt einen Einfluß auf die Kristallisation. Legt man es auf die wärmere Seite, wird die Sublimation von UBr_4 in die kältere Ampullenhälfte durch die Verjüngung behindert, so daß sich nur sehr kleine Kristallblättchen bilden und selbst nach zwei Wochen noch ein erheblicher Teil des Produktes in der wärmeren Ampullenhälfte verbleibt. Mit den beschriebenen Versuchsbedingungen jedoch erhält man sehr dunkle rote isometrische Kristalle am kälteren Ende der Ampulle. Das überschüssige Brom wird mit flüssigem Stickstoff in der freien Ampullenhälfte eingefroren und das Bromid durch Abschmelzen in der Ampullenmitte separiert.

Obwohl die Verbindung UBr_5 ebenfalls bekannt ist, sollte sich unter den hier genannten Versuchsbedingungen (Bromüberschuß) nur UBr_4 bilden, weil UBr_5 bei den gegebenen Temperaturen instabil ist im Vergleich zum System Br_2-UBr_4 [16]. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß auch im Abkühlvorgang keine Bildung von UBr_5 eintritt. Das Produkt ist röntgenographisch reines UBr_4.

2.3 Die Kristallstruktur von $U_{0,9}Te_3$

2.3.1 Strukturbeschreibung

$U_{0,9}Te_3$ tritt in verschiedenen polytypen Modifikationen auf, die typische Schichtstrukturen besitzen. Die Struktureinheiten, welche den Kristall aufbauen sind Schichtpakete und unterscheiden sich bei den unterschiedlichen Polytypen nicht voneinander. In der einfachsten polytypen Modifikation, die, bis auf den Besetzungsfaktor des Kations, dem $NdTe_3$-Strukturtyp entspricht, sind die Schichtpakete um **c**/2 gegeneinander verschoben und längs [0 1 0] übereinander gestapelt (Abb. 2.4). Sie werden von nahezu zweidimensional-quadratischen, jedoch leicht gewellten, Anionenschichten begrenzt, welche

aus Te(1)- und Te(2)-Ionen gebildet werden. Die Strukturparameter sind in Tabelle 2.3 zusammengefaßt.

Tabelle 2.3 Strukturparameter von $U_{0,9}Te_3$ im $NdTe_3$-Strukturtyp nach [15]

Raumgruppe Cmcm (Nr. 63)						
Gitterkonstanten a = 435,64(4); b = 2481,8(2) pm; c = 435,96(4) pm						
Atom	Wyck.	x	y	z	SOF	$U_{äq}$ (pm^2) [a)]
U	4c	0	0,83373(1)	1/4	0,916(3)	121(1)
Te(1)	4c	0	0,07136(2)	1/4	1	151(2)
Te(2)	4c	0	0,42840(2)	1/4	1	152(2)
Te(3)	4c	0	0,70433(2)	1/4	1	127(1)

a) $U_{äq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Eine Diskussion der interatomaren Abstände ist bereits an anderer Stelle durchgeführt worden [15, 23]. Daher wird hier nur erwähnt, daß die Te(3)-Ionen als Te^{2-}-Ionen aufgefaßt werden können, während die aus Te(1) und Te(2) bestehenden Netze Bindungen mit stark kovalentem Charakter aufweisen und eine geringere Ladung tragen. Dies wurde auch mit semiempirischen Bandstrukturrechnungen näher untersucht [23], welche zeigen, daß die Überlappungspopulation der Te(1)-Te(2)-Kristallorbitale durch Einbau weiteren Urans bis zur Stöchiometrie 1 : 3 stark abnehmen würde, weil am Fermiveau antibindende Zustände besetzt werden. Die Nichtstöchiometrie von $U_{0,9}Te_3$ ist also auf die, im Vergleich zu den Lanthanoiden, höhere Oxidationsstufe des Urans zurückzuführen, da von Uran mehr Elektronen auf das Te(1)-Te(2)-Teilgitter übertragen werden, als von Lanthanoiden.

Jedes Schichtpaket der Struktur ist aus zwei Polyederschichten aufgebaut. Es handelt sich bei den Polyedern um einfach überkappte, nahezu tetragonale Antprismen, die die Koordinationssphären der Uranionen darstellen. Die Polyeder unterschiedlicher Schichten eines Schichtpaketes besitzen entgegengesetzte Orientierung und sind untereinander kantenverknüpft, diejenigen derselben Schicht sind gleich orientiert und über Dreieckflächen verknüpft. Die Abweichungen von der Tetragonalität sind darauf zurückzuführen, daß die Schichtpakete gegeneinander verschoben sind, wodurch die orthorhombische Symmetrie entsteht und die Atome zusätzliche Freiheitsgrade erhalten. Es ist anzunehmen, daß jedes Schichtpaket für sich im isolierten Zustand tetragonale Symmetrie besäße (vgl. Kap. 2.3.4). Die sehr geringen Abweichungen

von der Tetragonalität ermöglichen eine idealisierte tetragonale Beschreibung der Schichtpakete auch in orhorhombischen Modifikationen.

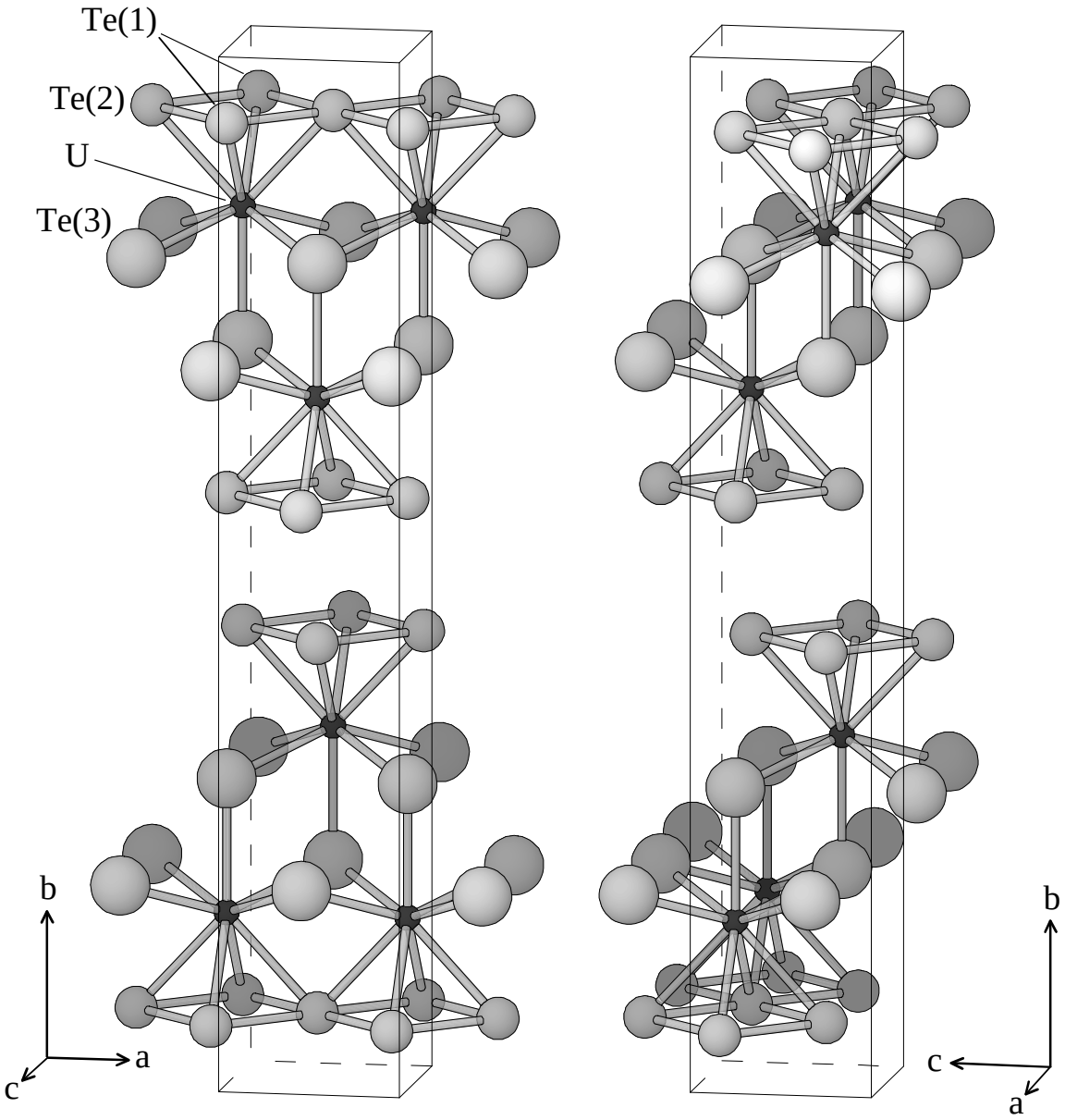


Abbildung 2.4 Die Kristallstruktur von $U_{0,9}Te_3$ im $NdTe_3$-Strukturtyp (2O-Polytyp) aus zwei senkrecht zueinaner stehenden Blickrichtungen.

Der Aufbau eines Schichtpaketes kann dann durch Schichtung quadratischer Netze, sogenannter 4^4-Netze beschrieben werden. Die aus Te(1)- und Te(2)-Ionen aufgebauten Netze sind doppelt so dicht gepackt, wie die Uran- und die Te(3)-Netze und werden als $(4^4)^2$-Netze bezeichnet. Ein Schichtpaket

besteht insgesamt aus 6 Netzen, deren Abfolge in b-Richtung folgendermaßen angegeben werden kann:

Te(1), Te(2)	U	Te(3)	Te(3)	U	Te(1), Te(2)
$(4^4)^2$	4^4	4^4	4^4	4^4	$(4^4)^2$

Die Schichtpakete sind abwechselnd um den Vektor **c**/2 gegeneinander verschoben (im $NdTe_3$-Typ), so daß ihre relative Lage wiederum durch eine Stapelfolge beschreibbar ist: A B, A B, ...

Eine Verschiebung benachbarter Schichtpakete ist jedoch auch senkrecht zu **c**/2, nämlich um **a**/2 denkbar. In beiden Fällen sind die Tellurionen in den begrenzenden Anionenschichten auf Lücke zueinander angeordnet. Das Vorzeichen des Verschiebungsvektors spielt keine Rolle. Führt man unterschiedliche Verschiebungen nacheinander durch, so erhält man genau 4 Möglichkeiten der relativen Orientierung der Schichtpakete zueinander:

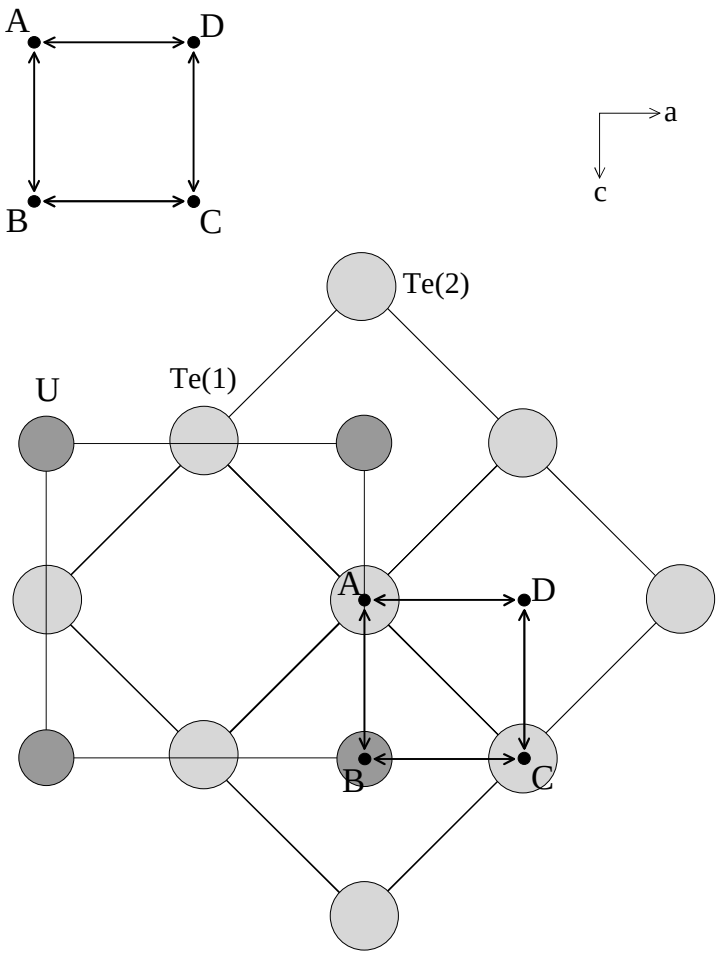


Abbildung 2.5 Schematische Darstellung der möglichen relativen Orientierungen der Schichtpakete (= Struktureinheiten) in $U_{0,9}Te_3$; Erläuterungen im Text

Über eine erste Einheit mit der Orientierung A und eine zweite mit B, wie es im $NdTe_3$-Strukturtyp realisiert ist, könnte beispielsweise eine dritte mit C folgen, welche um **a**/2 gegen die zweite Einheit verschoben ist. Die vierte kann nun wiederum entweder um **a**/2 oder um **c**/2 gegen die dritte verschoben sein. Hier führte die Translation um **a**/2 zur Orientierung B zurück, während man durch Translation um **c**/2 zu einer neuen Orientierung relativ zur ersten Einheit gelangt, welche mit D bezeichnet wird. Position D ist mit A nicht identisch. obwohl die Te(1)-Te(2)-$(4^4)^2$-Netze in beiden Fällen gleich orientiert sind. Der Unterschied zwischen den Positionen A und D ist auf die Lage der Uran- und der Te(3)-Netze zurückzuführen (Abb. 2.5). Ein fünftes Schichtpaket kann nun weder durch Verschiebung um **a**/2 noch um **c**/2 eine neue relative Orientierung erhalten. Ausgehend von A sind in direkter Folge also die Orientierungen B oder D möglich, wohingegen C nur erreicht werden kann, wenn die vorhergehende Struktureinheit in B oder D orientiert ist. Es sind unendlich viele Abfolgen der Schichtpakete möglich, ohne daß es eine translatorische Einheit in b-Richtung geben muß. Diese Annahmen werden durch die Existenz polytyper Modifiktionen bestätigt, die sich in zwei Kristallen zeigen, deren Gitterparameter b das Doppelte bzw. Dreifache des Wertes betragen, der für $U_{0,9}Te_3$ im $NdTe_3$-Strukturtyp bestimmt wurde:

Kristall 1: a = 435,32(6) pm; b = 4960,4(7) pm; c = 435,76(6) pm
Kristall 2: a = 435,92(5) pm; b = 7446,8(9) pm; c = 435,64(6) pm

Kristall 1 wurde bereits näher untersucht [15]. Es liegt eine Verwachsung zweier verschiedener Stapelvarianten vor (Synthaxie). Eine der Varianten besitzt tetragonale Symmetrie (Raumgruppe $I4_1md$) und zeigt folgende Stapelfolge der Schichtpakete: A B C D, A ... Die zweite in Kristall 1 vorliegende Variante entspricht der Abfolge A B, A ... des $NdTe_3$-Strukturtyps.

Es existiert außer der genannten Stapelfolge A B C D noch eine weitere Möglichkeit einer Stapelung mit tetragonaler Symmetrie: A B A D, A ... mit der Raumgruppe $P4_2mc$ [15].
Zur Unterscheidung wird die gefundene Modifikation mit der Folge A B C D als $4T^1$-$U_{0,9}Te_3$, die mögliche mit der Folge A B A D als $4T^2$-$U_{0,9}Te_3$ bezeichnet. Die periodisch wiederkehrende Einheit enthält in beiden Fällen 4 Struktureinheiten. Das T steht für tetragonal. Analog erhält die Modifikation im $NdTe_3$-Typ mit der Folge A B, ... die Bezeichnung 2O-$U_{0,9}Te_3$. Eine imaginäre, vermutlich nicht stabile, Variante mit der Stapelfolge A A A ..., bei der die $(4^4)^2$-Netze benachbarter Struktureinheiten ekliptisch übereinander zu liegen kämen, trüge die Bezeichnung 1T-$U_{0,9}Te_3$ (vgl. Kap. 2.3.4).

Kristall 2 ist Gegenstand dieser Arbeit. Aufgrund des Gitterparameters b = 7447 pm muß die Zahl der Schichtpakete in der periodisch wiederkehrenden Einheit längs [0 1 0] hier 6 betragen. Beugungsexperimente ergaben orthorhombische Symmetrie (Näheres in Kap. 2.3.2). Diese Modifikation wird daher im Folgenden als $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ bezeichnet.

2.3.2 Röntgenstrukturanalyse von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$

Der Habitus des untersuchten messingfarbenen Kristalls wurde unter Verwendung eines optischen Zweikreisgoniometers bestimmt. Die gemessenen Zentraldistanzen und Flächenindizes findet man in Tab. 2.4. In Abb. 2.6 ist die Morphologie dargestellt. Die Beschreibung der Kristallgestalt wurde durch Variation der Zentraldistanzen, nachfolgende Absorptionskorrektur des Datensatzes (Programm ABSPSI [54]) und Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe (Programm MITTELN [55]) sukzessive verändert. Hierbei fungierte der interne R-Wert für die Mittelung als Indiz für die Güte der Beschreibung der Kristallgestalt. Die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tab. 2.4 aufgeführt. Eine Optimierung der Kristallgestalt anhand von im ψ-Modus abgetasteten Reflexen mit Hilfe des Programms HABITUS [58] konnte nicht erreicht werden.

Tabelle 2.4 Gemessene und korrigierte Zentraldistanzen und Flächenindizes des untersuchten $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Kristalls

(h k l)	(0 1 0)	(0 -1 0)	(1 -7 0)	(1 0 -6)	(-1 -6 0)	(0 -12 1)
gemessene Zentraldistanz, µm	41	41	111	168	113	138
korrigierte Zentraldistanz, µm	51	51	108	183	110	153

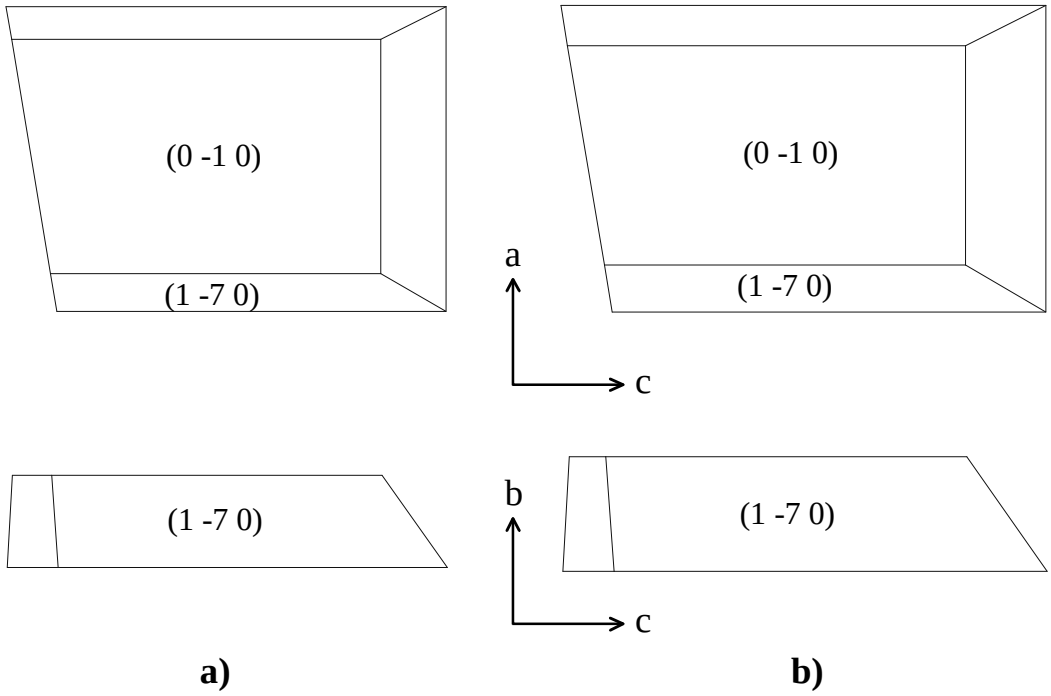


Abbildung 2.6 Gestalt des untersuchten $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Kristalls
a) gemessen, **b)** verfeinert (**a** und **b** im gleichen Maßstab)

Zur Röntgenstrukturanalyse des $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Polytyps wurde neben Buerger-Präzessionsdiagrammen (Abb. 2.7.a-c) ein Datensatz an einem Einkristalldiffraktometer P4 der Firma Siemens erstellt.

2.3.2.1 Präzessionsaufnahmen

Zur Aufnahme der Buerger-Präzessionsdiagramme wurde ein Reziprocal Lattice Explorer der Firma Stoe mit einer Molybdän-Röntgenröhre verwendet, deren Strahlung mit Hilfe eines Zirkonfilters weitgehend monochromatisiert wurde ($\lambda(MoK\alpha_1)$ = 71,073 pm, $\lambda(MoK\alpha_2)$ = 71,354 pm). In der b*-c*-Ebene konnten Aufnahmen der Schichten (0 k l), (1 k l) und (2 k l) des reziproken Gitters angefertigt werden (Abb. 2.7). Die Einstellungen der Kamera sind in Tabelle 2.5 festgehalten.

Tabelle 2.5 Einstellungen der Präzessionskamera

Aufnahme	nullte Schicht	erste Schicht	zweite Schicht	Kegelachsen-diagramm
Abbildung	2.7.a	2.7.b	2.7.c	2.7.d
Reflexe	(0 k l)	(1 k l)	(2 k l)	Schichtkreise 0 bis 2
Präzessionswinkel, μ_h	30 °	25 °	15 °	30 °
Blendenabstand, s_h (mm)	34,64	27,75	24,98	34,64
mittlerer Radius der Kreisblende, r_B (mm)	20	25	30	
Filmverschiebung V_h (mm)	0	9,79	19,58	0
Radius des „toten Bereiches“, $r_{tot,\,h}$ (mm)	0	14,4	26,9	0
halber Öffnungswinkel des Beugungskegels, ψ_h	30 ° = μ_0	41,99 °	50,22 °	

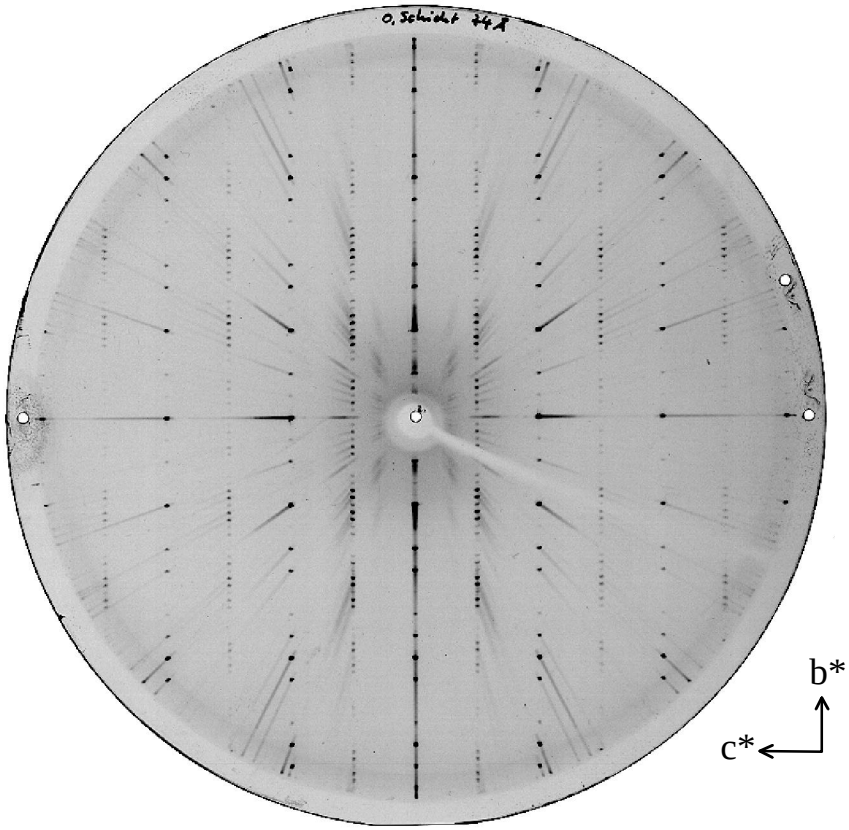


Abbildung 2.7.a Präzessionsaufnahme von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; (0 k l)

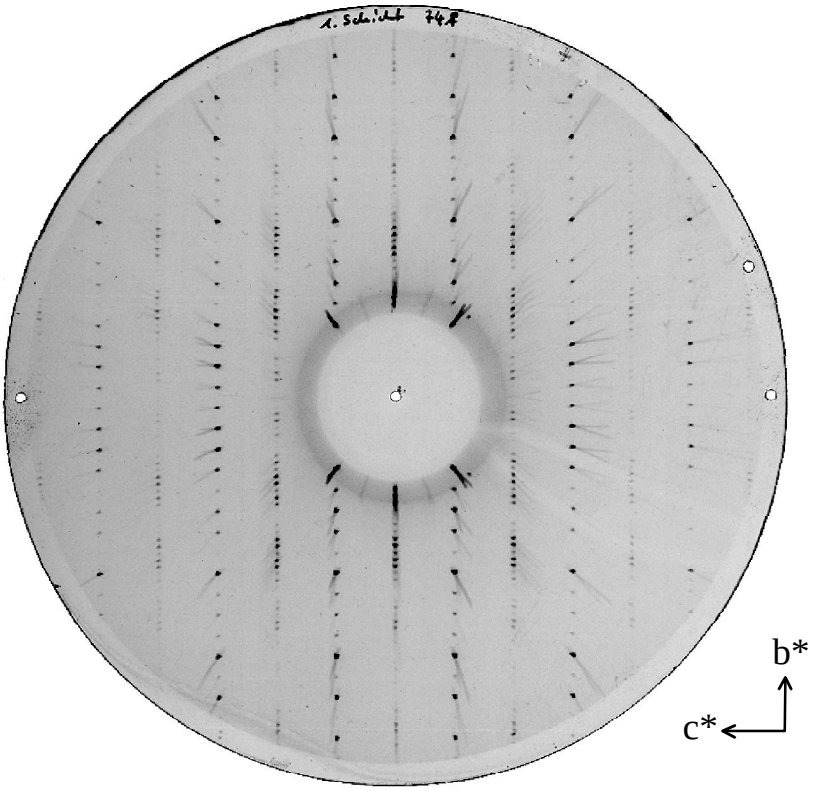


Abbildung 2.7.b Präzessionsaufnahme von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; (1 k l)

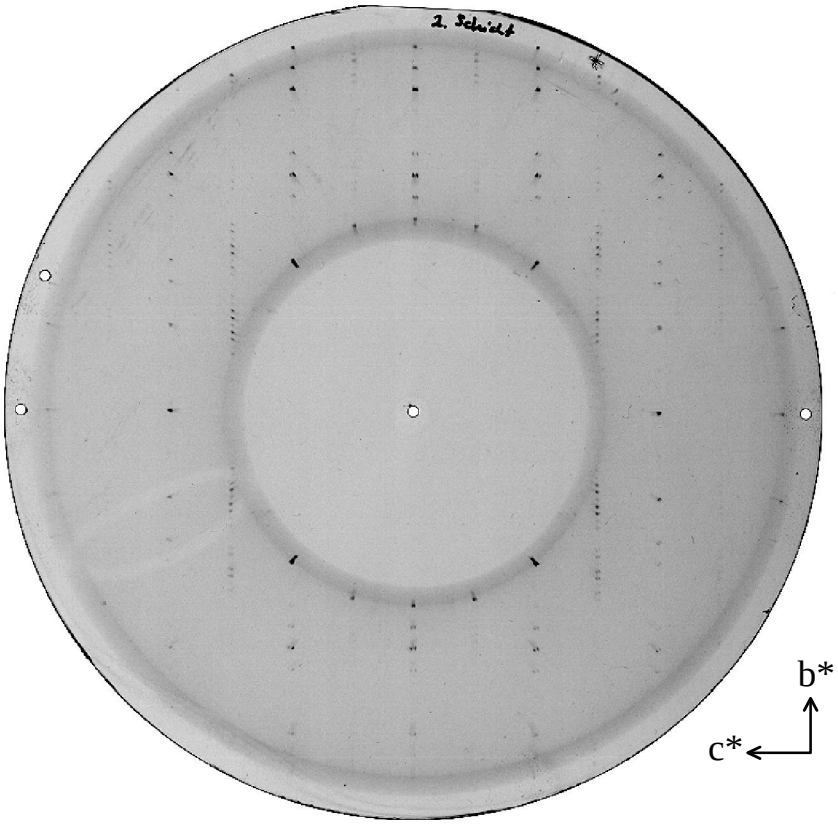


Abbildung 2.7.c Präzessionsaufnahme von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; (2 k l)

Es werden ausschließlich Reflexe mit der Bedingung h + k = 2n beobachtet. In den Zonen (h 0 l) treten diese nur dann auf, wenn l gerade ist. Die möglichen Raumgruppen sind also Cmcm, $Cmc2_1$ und C2cm (Standardaufstellung: Ama2). Der mit Hilfe der Kegelachsenaufnahme (cone-axis) bestimmte Gitterparameter a besitzt die Länge 435(2) pm. Aus den Schichtdiagrammen konnten die übrigen Gitterparameter zu b = 7450(5) pm und c = 435(2) pm bestimmt werden.

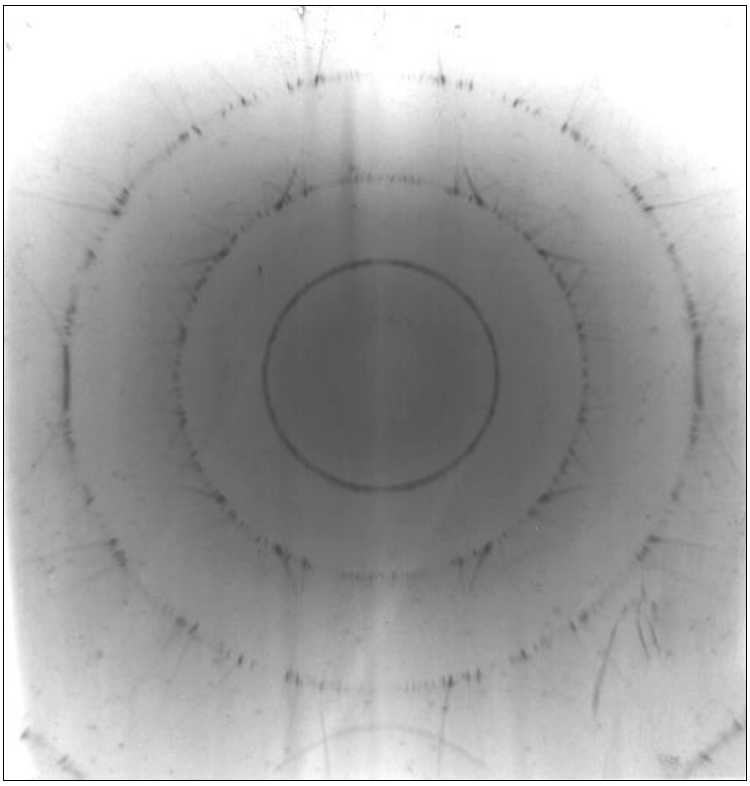


Abbildung 2.7.d Präzessionsaufnahme von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; Kegelachsendiagramm, Justierung des Kristalls um [1 0 0], Schichtkreise (0 k l), (1 k l) und (2 k l)

2.3.2.2 Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur anhand von Diffraktometerdaten

Mit dem Programm XSCANS [56] wurden die Gitterparameter zu den in Tabelle 2.6 angegebenen Werten verfeinert. Die Raumgruppe wurde anhand der Auslöschungsbedingungen des gesamten Datensatzes zu Cmcm bestimmt.

Die Strukturbestimmung mit direkten Methoden (SHELXTL [84]) führte zu einem plausiblen Strukturmodell für die polytype Modifikation $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ (Tab. 2.6). Aufgrund früherer Analysenergebnisse ([23,15], Kap. 2.2.1) wurde auch hier eine statistische Unterbesetzung der Uranpositionen zu etwa 90 % vorausgesetzt.

Tabelle 2.6 Erstes Strukturmodell für $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; Die Atomkoordinaten stellen das Ergebnis der Strukturlösung mit direkten Methoden dar (Programm SHELXTL [84]).

Raumgruppe		Cmcm (Nr. 63)	
Gitterparameter		a = 435,92(5) pm b = 7446,8(9) pm c = 435,64(6) pm	
Multiplizität und Wyckoff-Buchstabe		4c	
Position für alle Atome		0, y, 1/4	
Lagesymmetrie		m2m	
Besetzungsfaktor für Uran		0,9	
Besetzungsfaktor für Tellur		1	
Atom	y	Atom	y
U(1)	0,7776	Te(4)	0,6420
U(2)	0,0557	Te(5)	0,1907
U(3)	0,3888	Te(6)	0,3096
Te(1)	0,9763	Te(7)	0,4320
Te(2)	0,5241	Te(8)	0,0984
Te(3)	0,8568	Te(9)	0,7349

Zur Verfeinerung der Kristallstruktur wurden die Programme SHELXTL [84] und SHELXL97 [57] verwendet.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXTL [84] sind in Tab. 2.7 dargestellt. Die Auslenkungsparameter mehrerer Atome nahmen im Verlauf der Verfeinerung sehr kleine Werte mit großen Standardabweichungen an, die nicht physikalisch sinnvoll erscheinen (s. Tab. 2.7).

Tabelle 2.7 Atompositionen und thermische Auslenkungsparameter von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ in der Raumgruppe Cmcm; Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL [84].

Raumgruppe			Cmcm (Nr. 63)		
Multplizität und Wyckoff-Buchstabe			4c		
Allgemeine Atompositionen			0, y, ¼		
Lagesymmetrie			m2m		
Extinktionsparameter [a]			χ = 0.0027(2)		
Besetzungsfaktor für Tellur			1		
Besetzungsfaktoren für die Uranpositionen			U(1)	0,914(7)	
			U(2)	0,939(7)	
			U(3)	0,911(7)	
Atom	y	$U_{äq}$ (pm^2) [b]	U_{11} (pm^2)	U_{22} (pm^2)	U_{33} (pm^2)
U(1)	0,77800(3)	89(8)	95(5)	1(21)	172(6)
U(2)	0,05554(3)	145(7)	95(5)	173(20)	167(6)
U(3)	0,38872(3)	121(7)	91(5)	107(20)	165(6)
Te(1)	0,97673(5)	114(11)	117(12)	1(27)	224(13)
Te(2)	0,52329(5)	118(11)	118(13)	1(27)	236(14)
Te(3)	0,85756(4)	124(12)	134(13)	1(32)	238(14)
Te(4)	0,64235(4)	129(12)	137(13)	1(32)	248(14)
Te(5)	0,19080(5)	183(13)	103(13)	277(34)	169(13)
Te(6)	0,30937(5)	191(13)	85(12)	324(34)	166(13)
Te(7)	0,43211(5)	91(10)	81(8)	19(26)	174(9)
Te(8)	0,09828(5)	126(11)	93(8)	99(30)	185(9)
Te(9)	0,73497(5)	170(12)	80(8)	25(3)	181(9)

[a] $F^* = F_c[1 + 0{,}002\chi F/\sin(2\theta)]^{-1/4}$.

[b] Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter wurden als $U_{äq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ berechnet.

Es wurde zunächst vermutet, die Ursache hierfür läge in einer fehlerhaften Absorptionskorrektur. Daher wurde versucht, durch Variation der Flächenindizes und Zentraldistanzen die Kristallgestalt besser anzupassen und so die Güte der Absorptionskorrektur zu erhöhen. Als Kriterium für die Qualität der Beschreibung des Kristallhabitus diente hier der gewichtete R-Wert für die Strukturverfeinerung. Diese Versuche führten jedoch zu keiner signifikanten Änderung der Auslenkungsparameter. Daher beziehen sich die in Tab. 2.7 aufgeführten Verfeinerungsergebnisse auf den in Abb. 2.6 und Tab. 2.4 angegebenen Kristallhabitus.

Hierauf wurde die Raumgruppe überprüft, indem nach Verletzungen der systematischen Auslöschungsregeln gesucht wurde. Die Bedingungen für die Gleitspiegelebene c senkrecht auf **b** waren nicht ganz eindeutig erfüllt, da ein deutlicher Anteil der gemessenen Intensität das zonale Auslöschungsgesetz für die (h 0 l)-Reflexe, l = 2n + 1, verletzte. Aus diesem Grund wurde die Existenz der c-Gleitspiegelebene in Frage gestellt und ein Symmetrieabbau zur azentrischen translationengleichen maximalen Untergruppe Cm2m durchgeführt. Durch zyklische Vertauschung der Gitterparameter gelangt man zur Standardaufstellung mit dem Raumgruppensymbol Amm2 (Nr. 38).

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \left(\underline{a} \quad \underline{b} \quad \underline{c}\right)_{\mathrm{Cmcm}} = \left(\underline{a}' \quad \underline{b}' \quad \underline{c}'\right)_{\mathrm{Amm2}}$$

Die in der Raumgruppe Cmcm besetzten Atompositionen 4c spalten in Amm2 auf in 2a und 2b. Der Ursprung wird um -**a**/4 verschoben.

Es zeigte sich jedoch in den Verfeinerungsversuchen mit dem Programm SHELXTL [84], daß durch die Symmetrieerniedrigung keine Verbesserung der thermischen Parameter zu erreichen war. Vielmehr erhielten auch die Besetzungsparameter für Uran fragwürdige, weil stark unterschiedliche Werte (Tab. 2.8). Aus diesem Resultat war zu schließen, daß die Struktursymmetrie mit der Raumgruppe Cmcm nicht falsch beschrieben worden war. Die Ursache für die genannten Unstimmigkeiten mußte woanders liegen.

Tabelle 2.8 Ergebnisse der Strukturverfeinerung von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ nach Symmetrieabbau in die Raumgruppe Amm2 (Verfeinerung anhand des P4-Datensatzes mit dem Programm SHELXTL [84])

Raumgruppe	Amm2 (Nr. 38)	
Gitterparameter	a = 435,64(6) pm b = 435,92(5) pm c = 7446,8(9) pm	
Multplizität und Wyckoff-Buchstabe	2a	2b
Allgemeine Atompositionen	0, 0, z	1/2, 0, z
Lagesymmetrie	mm2	mm2
Besetzungsfaktor für Tellur	1	
Besetzungsfaktoren für die Uranpositionen [a]	U(1, 2a)	0,87(1)
	U(1, 2b)	0,94(1)
	U(2, 2a)	0,94(1)
	U(2, 2b)	0,88(1)
	U(3, 2a)	0,82(1)
	U(3, 2b)	1,01(1)

Atom [a]	z	$U_{äq}$ (pm^2) [b]	U_{11} (pm^2)	U_{22} (pm^2)	U_{33} (pm^2)
U(1, 2a)	0,22175(2)	93(7)	102(13)	90(12)	87(10)
U(1, 2b)	0,7776 [c]	120(7)	127(13)	136(12)	97(9)
U(2, 2a)	0,94389(4)	114(7)	143(13)	158(13)	41(9)
U(2, 2b)	0,05473(4)	112(7)	84(13)	80(12)	173(11)
U(3, 2a)	0,61067(4)	73(7)	44(12)	74(13)	100(10)
U(3, 2b)	0,38825(4)	156(7)	174(13)	172(13)	124(10)
Te(1, 2a)	0,02285(6)	148(11)	150(21)	137(19)	159(18)
Te(1, 2b)	0,97550(5)	144(12)	148(20)	216(22)	69(18)
Te(2, 2a)	0,47530(5)	150(12)	161(20)	203(21)	85(18)
Te(2, 2b)	0,52285(6)	146(11)	155(21)	150(20)	133(17)
Te(3, 2a)	0,14258(7)	160(11)	100(19)	147(18)	233(19)
Te(3, 2b)	0,85676(8)	141(10)	128(18)	122(17)	172(17)
Te(4, 2a)	0,35685(8)	146(10)	143(19)	140(18)	155(17)
Te(4, 2b)	0,64251(7)	160(11)	91(18)	144(18)	244(19)
Te(5, 2a)	0,80914(6)	152(11)	188(21)	249(23)	19(13)
Te(5, 2b)	0,19043(6)	145(11)	168(21)	142(19)	126(15)
Te(6, 2a)	0,69029(7)	146(11)	143(20)	154(19)	140(16)

Fortsetzung und Erläuterungen umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 2.8** Verfeinerungsergebnisse zu $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ in Amm2

Te(6, 2b)	0,30917(6)	142(11)	202(21)	214(21)	10(13)
Te(7, 2a)	0,56750(6)	149(9)	118(17)	174(17)	154(14)
Te(7, 2b)	0,43134(5)	105(9)	142(17)	112(15)	63(14)
Te(8, 2a)	0,90099(6)	126(9)	157(17)	180(17)	41(12)
Te(8, 2b)	0,09812(6)	133(9)	93(16)	97(16)	209(15)
Te(9, 2a)	0,26493(4)	104(9)	158(17)	114(15)	41(13)
Te(9, 2b)	0,73456(5)	136(9)	119(17)	145(16)	145(15)

[a)] Die Multiplizität und der Wyckoff-Buchstabe sind in den Bezeichnungen der Atome enthalten.

[b)] Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter wurden als $U_{äq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ berechnet.

[c)] Da die Raumgruppe eine polare zweizählige Achse längs [0 0 1] besitzt, muß einer der z-Parameter festgehalten werden.

Eine mögliche Ursache für die fehlerhaften Ergebnisse der bisher durchgeführten Strukturverfeinerungen wäre der außerordentlich große Gittervektor **b**: Wie in den Präzessionsaufnahmen in Abb. 2.7 zu erkennen ist, liegen die Punkte des reziproken Gitters sehr dicht beieinander, obgleich ihr Abstand in Richtung (0 1 0) aufgrund der systematischen Auslöschungen immerhin dem doppelten Gitterparameter b* des reziproken Gitters entspricht.[5] Wegen dem großen b-Gitterparameter könnten bei der Datensammlung (im ω-scan) die Ausläufer von in b*-Richtung aufeinander folgenden Reflexen im gleichen Scanfenster synchron erfaßt worden sein. Eine mögliche Folge wären Intensitätsverfälschungen, welche in diesem Fall Auswirkungen auf die thermischen Auslenkungsparameter zeigten. In der Folge zeigte sich jedoch, daß die geschilderte Möglichkeit in diesem Fall nicht zutrifft:

Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL97 [57] wiederholt, welches eine verbesserte Version des vorher verwendeten, in SHELXTL [84] implementierten, Verfeinerungsprogramms darstellt (in SHELXL97 Verfeinerung gegen $(F_o)^2$). Sie führte zu den in Tabelle 2.10 aufgelisteten, physikalisch sinnvollen und plausiblen Ergebnissen. Die zugehörigen Kristall- und Meßdaten sind in Tab. 2.9 vorangestellt.

[5] Das integrale Auslöschungsgesetz für die C-Zentrierung („Die Reflexe (h k l) können nur auftreten für h + k = 2n.“) bewirkt, daß in der nullten Schicht (0 k l) nur Reflexe mit geradzahligem Index k, in der ersten Schicht (1 k l) nur solche mit ungeradzahligem k vorkommen, usw. Daher beträgt der Abstand der Reflexe mindestens 2b*.

Tabelle 2.9 P4-Diffraktometer-Meßdaten und Kristalldaten von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$

Chemische Formel	$U_{0,914(3)}Te_3$
Molekulargewicht [a)]	608,8 g·mol^{-1}
Abmessungen des Kristalls [b)]	ca. $0,10 \times 0,36 \times 0,22$ mm^3
Farbe des Kristalls	messingfarben
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 12
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)
Diffraktometertyp	Siemens P4
Wellenlänge der Röntgenstrahlung	λ = 71,073 pm (MoK_α)
Meßbereich	$3 ° < 2\theta < 60 °$, ganze Kugel
Gesamtzahl aller gemessenen Reflexe	8237
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe [c)]	1304
interner R-Wert für die Mittelung [d)]	R_i = 0,0558
Absorptionskorrektur	numerisch [e)]
linearer Absorptionskoeffizient von $6O^1$-$U_{0,91}Te_3$	μ = 491,5 cm^{-1}
Strukturverfeinerung [f)]	„full-matrix least-squares“
Zahl der verfeinerten Parameter	53
Extinktionsparameter	χ = 0,00102(6) [g)]
Gütefaktoren für die Verfeinerung	R_1 = 0,0485, wR_2 = 0,1177 (a = 0,02310, b = 236,9) [h)]

[a)] Das zur Synthese verwendete Uran war abgereichert und besitzt die relative Atommasse 238,00 g mol^{-1} (Fa. Kelpin, Leimen). Das angegebene Moluklargewicht für $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ gilt aufgrund der Verfeinerung der Besetzungsparameter der Uranpositionen nur für diesen einen untersuchten Kristall und, genaugenommen, nur für diese mit dem P4-Datensatz durchgeführte Strukturverfeinerung.

[b)] vgl. Abb. 2.6 und Tab. 2.4

[c)] Der Datensatz wurde durch kein σ-Kriterium eingeschränkt.

[d)] Programm MITTELN [55]

[e)] Programm ABSPSI [54]

[f)] Programm SHELXL97 [57]

[g)] $F_c = k[1 + 0,001\chi F^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{1/4}$ mit dem Skalierungsfaktor k.

[h)] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$, wobei $P = 1/3[(\mathrm{Max}(F_o^2) + 2F_o^2]$ für $F_o > 0$, sonst $P = 2/3F_c^2$.

Tabelle 2.10 Atompositionen und thermische Auslenkungsparameter von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97 [57]

Raumgruppe			Cmcm (Nr. 63)		
Multplizität und Wyckoff-Buchstabe			4c		
Allgemeine Atompositionen			0, y, 1/4		
Lagesymmetrie			m2m		
Besetzungsfaktor für Tellur			1		
Besetzungsfaktoren für die Uranpositionen			U(1)	0,9554(8)	
			U(2)	0,9451(8)	
			U(3)	0,9487(8)	
Atom	y	$U_{äq}$ (pm^2) [a]	U_{11} (pm^2)	U_{22} (pm^2)	U_{33} (pm^2)
U(1)	0,77791(1)	102(4)	96(6)	101(5)	84,4(8)
U(2)	0,05543(1)	105(4)	109(6)	92(5)	76,8(8)
U(3)	0,38867(1)	104(4)	109(6)	92(5)	79,6(9)
Te(1)	0,97620(3)	137(4)	152(10)	111(8)	102(2)
Te(2)	0,52387(3)	140(4)	151(10)	113(8)	108(2)
Te(3)	0,85728(2)	140(4)	159(10)	96(8)	132(2)
Te(4)	0,64265(2)	140(4)	158(10)	96(8)	167(10)
Te(5)	0,19040(3)	135(4)	135(10)	138(9)	133(9)
Te(6)	0,30971(3)	133(4)	131(10)	134(8)	133(9)
Te(7)	0,43187(2)	115(4)	125(8)	98(7)	121(8)
Te(8)	0,09857(2)	111(4)	121(8)	88(7)	123(8)
Te(9)	0,73479(2)	115(4)	114(8)	106(8)	125(8)

[a] Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter wurden als $U_{äq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ berechnet.

Abbildung 9 zeigt die Koordinationssphären der Uranionen mit Ellipsoiden zur Beschreibung der Wärmebewegung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ionen in den Ellipsoiden beträgt 99 %. Daß die Ellipsoide keinerlei Anomalien zeigen, ist ein Indiz dafür, daß das verfeinerte Strukturmodell den Aufbau des $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Kristalls korrekt beschreibt. Es wurde erkannt, daß die Ursache für die fehlerhaften Auslenkungsparameter in Tab. 2.7 (Verfeinerung mit SHELXTL) nicht auf die experimentellen Gegebenheiten und den großen b-Gitterparameter, sondern auf mangelhafte Verfeinerungsalgorithmen des Programmsystems SHELXTL [84] zurückzuführen ist.

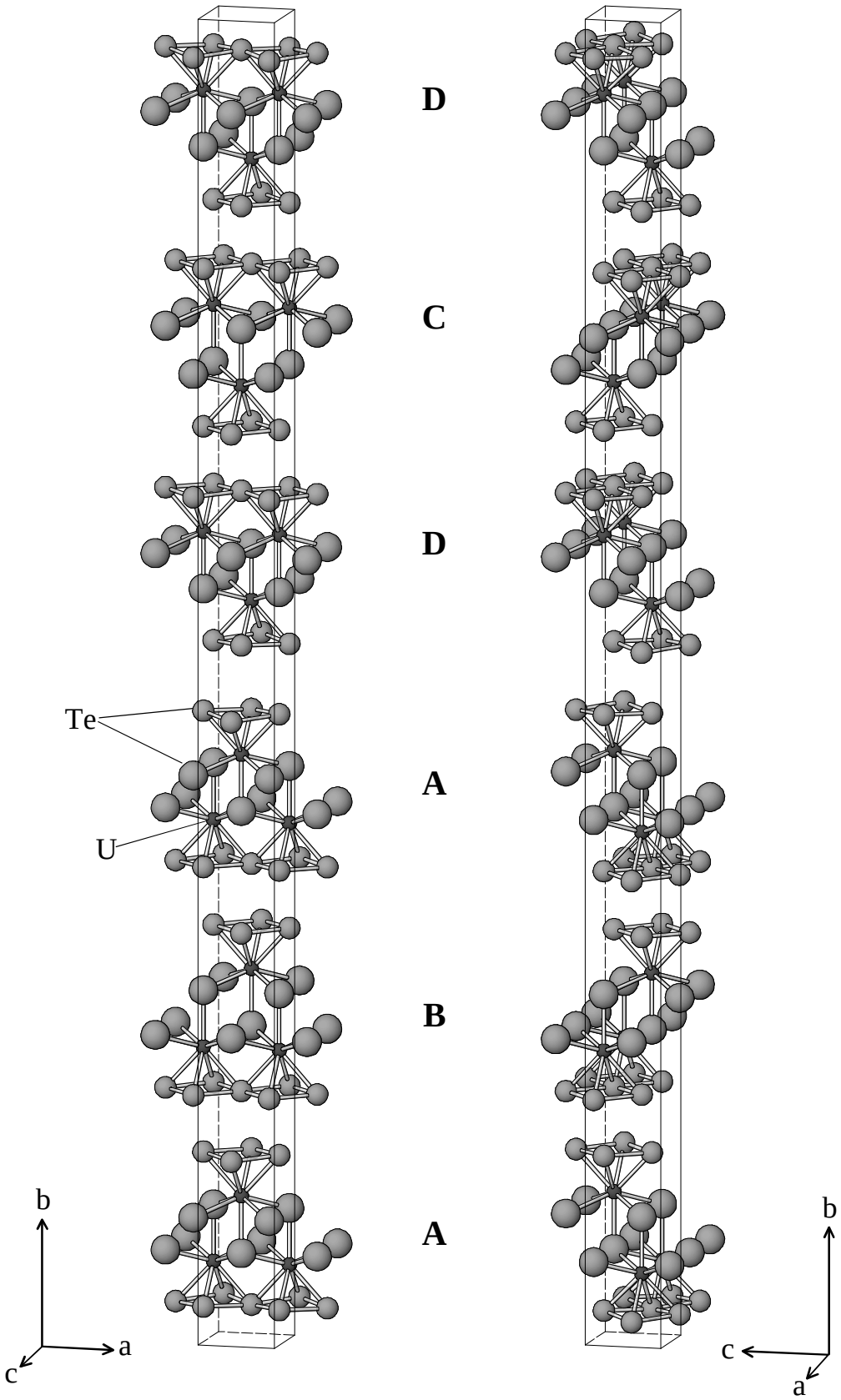


Abbildung 2.8 Die Kristallstruktur von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ aus zwei Blickrichtungen; die Großbuchstaben geben die Abfolge der Schichtpakete an (Elementarzelle gekennzeichnet)

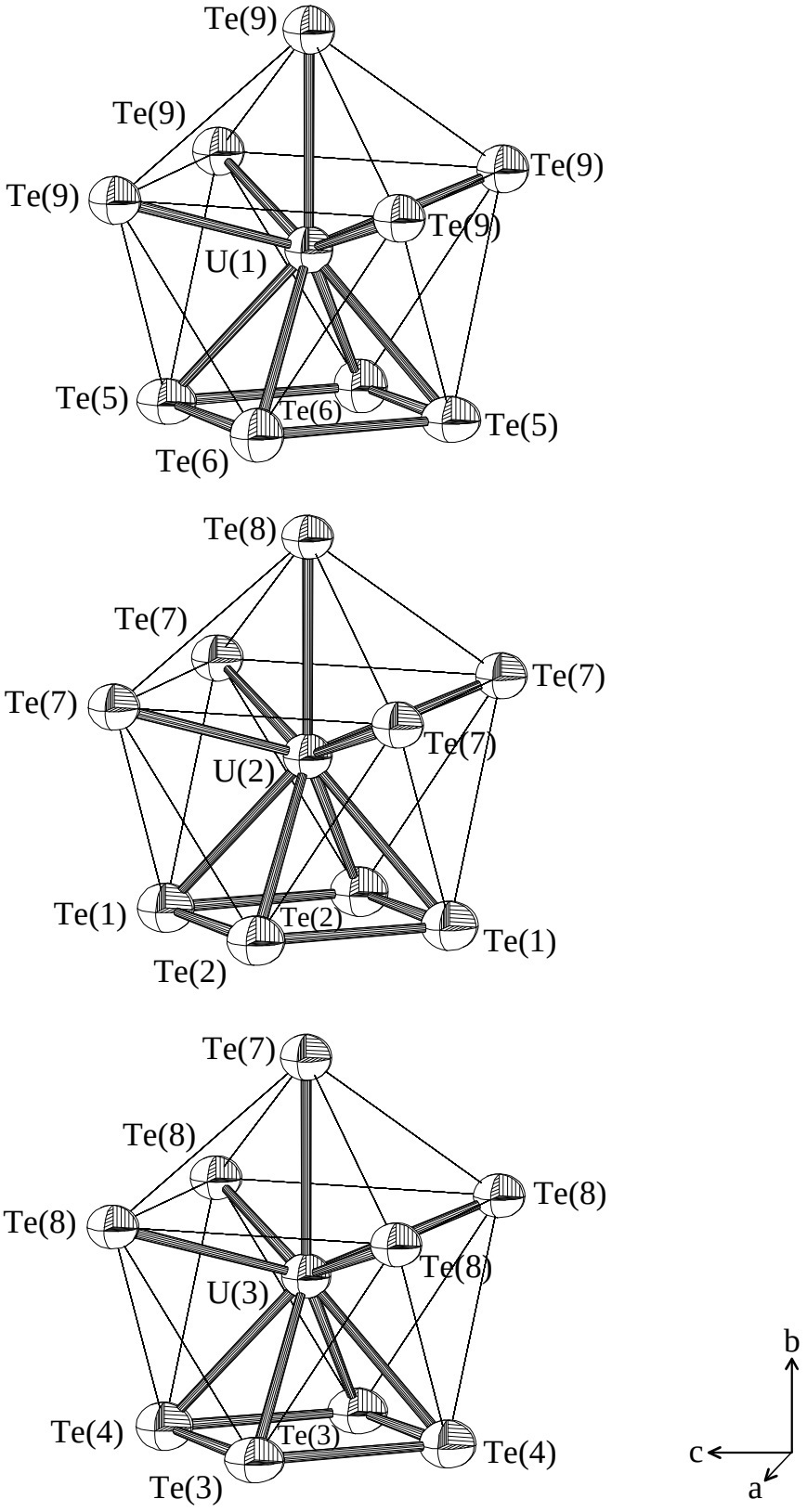


Abbildung 2.9 Koordinationssphären der Uranionen in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ mit thermischen Ellipsoiden für 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ergebnisse der Strukturverfeinerung anhand des P4-Datensatzes unter Verwendung des Programms SHELXL97 [57]

2.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Schichtpakete zeigen die in Tabelle 2.11 aufgeführten Verschiebungen. Aus diesen erhält man die Abfolge A B A D C D, ...

Tabelle 2.11 Verschiebungen der Schichtpakete (Struktureinheiten) in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ relativ zueinander (Verschiebungen in der **a**-**c**-Ebene); Die sich ergebende 6×6 Matrix ist spiegelsymmetrisch zur Diagonalen.

Aus den Verschiebungen ergibt sich die Stapelfolge der Einheiten 1 bis 6 zu A B A D C D (vgl. hierzu das Schema in Abb. 2.5).

	Einheit 1	Einheit 2	Einheit 3	Einheit 4	Einheit 5	Einheit 6
Einheit 1	0	**c**/2	0	**a**/2	**a**/2 + **c**/2	**a**/2
Einheit 2	**c**/2	0	**c**/2	**a**/2 + **c**/2	**a**/2	**a**/2 + **c**/2
Einheit 3	0	**c**/2	0	**a**/2	**a**/2 + **c**/2	**a**/2
Einheit 4	**a**/2	**a**/2 + **c**/2	**a**/2	0	**c**/2	0
Einheit 5	**a**/2 + **c**/2	**a**/2	**a**/2 + **c**/2	**c**/2	0	**c**/2
Einheit 6	**a**/2	**a**/2 + **c**/2	**a**/2	0	**c**/2	0

Die $(4^4)^2$-Netze, welche die Schichtpakete begrenzen und in $2O$-$U_{0,9}Te_3$ aus Te(1) Te(2) bestehen, werden in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ aus Te(1) bis Te(6) aufgebaut. Te(7) bis Te(9) sind als Te^{2-}-Ionen zu betrachten und bezeichnen die Kappen der einfach überkappten nahezu tetragonalen Antiprismen. Die Ionen sind folgendermaßen auf die Schichtpakete verteilt:

Orientierung A	U(2, 3),	Te(1, 2, 3, 4, 7, 8)
Orientierung B	U(1),	Te(5, 6, 9)
Orientierung A	U(2, 3),	Te(1, 2, 3, 4, 7, 8)
Orientierung D	U(2, 3),	Te(1, 2, 3, 4, 7, 8)
Orientierung C	U(1),	Te(5, 6, 9)
Orientierung D	U(2, 3),	Te(1, 2, 3, 4, 7, 8)

Die unterschiedliche Abfolge der Schichtpakete in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ und $2O$-$U_{0,9}Te_3$ besitzt keinen Einfluß auf die Topologie der Schichtpakete. Die leichte Wellung der $(4^4)^2$-Netze im Fall der Stapelfolge A B, ... tritt in gleichem Ausmaß auch bei der Folge A B A D C D, ... auf. Die Winkel beider Modifikationen sind in Tabelle 2.12 aufgeführt. Wie die Winkel sind auch

die interatomaren Abstände sehr ähnlich (Tab. 2.13). Hieraus ist zu schließen, daß die chemischen und elektronischen Eigenschaften verschiedener Stapelvarianten weitgehend gleich sind und durch die Struktur eines einzelnen Schichtpaketes definiert werden.

Tabelle 2.12 Winkel in den Tellur-$(4^4)^2$-Netzen von 2O-$U_{0,9}Te_3$ und $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$

Winkel in 2O-$U_{0,9}Te_3$ [15]		
Te(1)-Te(2)-Te(1)	179,78(1) °	90,04(1) °
Te(2)-Te(1)-Te(2)	180,22(1) °	89,96(1) °
Winkel in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$		
Te(1)-Te(2)-Te(1)	180,19(9) °	90,04(1) °
Te(2)-Te(1)-Te(2)	179,81(9) °	89,96(1) °
Te(3)-Te(4)-Te(3)	180,20(9) °	90,04(1) °
Te(4)-Te(3)-Te(4)	179,80(9) °	89,96(1) °
Te(5)-Te(6)-Te(5)	180,32(9) °	90,04(1) °
Te(6)-Te(5)-Te(6)	179,68(9) °	89,96(1) °

Tabelle 2.13 Interatomare Abstände in 2O-$U_{0,9}Te_3$ und $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ (in pm)

Abstände in 2O-$U_{0,9}Te_3$ [15]			
U-Te(2)	320,4(1) 2×	Te(1)-Te(2)	308,2(1) 4×
U-Te(1)	321,0(1) 2×	Te(1)-Te(3)	395,4(1) 4×
U-Te(3)	321,1(1) 1×	Te(2)-Te(3)	395,0(1) 4×
U-Te(3)	322,3(1) 4×	Te(3)-Te(3)	382,5(1) 4×
mittlerer U-Te-Abstand: 321,4			
Abstände in $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$			
U(1)-Te(5)	321,1(2) 2×	Te(1)-Te(2)	308,14(2) 4×
U(1)-Te(9)	321,1(2) 1×	Te(3)-Te(4)	308,14(2) 4×
U(1)-Te(6)	321,9(2) 2×	Te(5)-Te(6)	308,14(2) 4×
U(1)-Te(9)	322,32(6) 4×		
U(2)-Te(2)	320,6(2) 2×	Te(1)-Te(7)	395,6(2) 2×
U(2)-Te(1)	320,8(2) 2×	Te(2)-Te(7)	395,1(3) 2×
U(2)-Te(8)	321,3(2) 1×	Te(3)-Te(8)	394,4(2) 2×
U(2)-Te(7)	322,32(6) 4×	Te(4)-Te(8)	394,0(2) 2×
U(3)-Te(4)	319,6(2) 2×	Te(5)-Te(9)	395,9(2) 2×

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 2.13** Interatomare Abstände $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ (in pm)

U(3)-Te(3)	320,1(2) 2×	Te(6)-Te(9)	395,6(2) 2×
U(3)-Te(7)	321,1(2) 1×	Te(7)-Te(8)	382,6(1) 4×
U(3)-Te(8)	322,26(6) 4×	Te(9)-Te(9)	382,5(2) 4×
mittlerer U-Te-Abstand: 321,4			

Der Besetzungsfaktor der Uranpositionen führt im Fall des untersuchten Kristalls zu der Summenformel $U_{0,914(3)}Te_3$. Die bisher durchgeführten Untersuchungen der Verbindung $U_{0,9}Te_3$ ergaben die folgenden Stöchiometrien:

EDX-Analyse an 11 einzelnen Kristallen [23]: $U_{0,9(1)}Te_3$

ICP-OES-Analyse [15]: $U_{0,90(3)}Te_3$

Kristallstrukturverfeinerungen an 2 Kristallen von $2O$-$U_{0,9}Te_3$ [15, 23]: $U_{0,916(3)}Te_3$, $U_{0,891(4)}Te_3$

Die Strukturverfeinerung an $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ bestätigt die geringe Phasenbreite der nichtstöchiometrischen Verbindung $U_{0,9}Te_3$.

Abbildung 2.10 zeigt die Differenzelektronendichte eines $2O$-$U_{0,9}Te_3$-Einkristalls mit der Formel $U_{0,916(3)}Te_3$ und des beschriebenen $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$-Einkristalls in Höhenliniendiagrammen. Die Diagramme stellen Schnitte durch die Elementarzelle in der a-c-Ebene dar. Die Schnitte verlaufen durch die 4^4-Netze der Uranionen. Eine deutliche Elektronendichtedifferenz am Ort der Uranatome würde auf einen fehlerhaften Besetzungsfaktor für Uran hinweisen.

Bei beiden Kristallen sind keine nennenswerten Differenzen erkennbar. Die durch die Strukturverfeinerungen bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse sind also zuverlässig und zeigen an, daß $U_{0,9}Te_3$ über eine geringe Phasenbreite verfügt.

Nach den dargestellten Ergebnissen gibt es keinen Bezug zwischen der Stöchiometrie und der Zahl der Stapeleinheiten pro Elementarzelle. Da nur ein Vertreter von $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ näher untersucht worden ist, kann jedoch hierüber keine sichere Aussage gemacht werden.

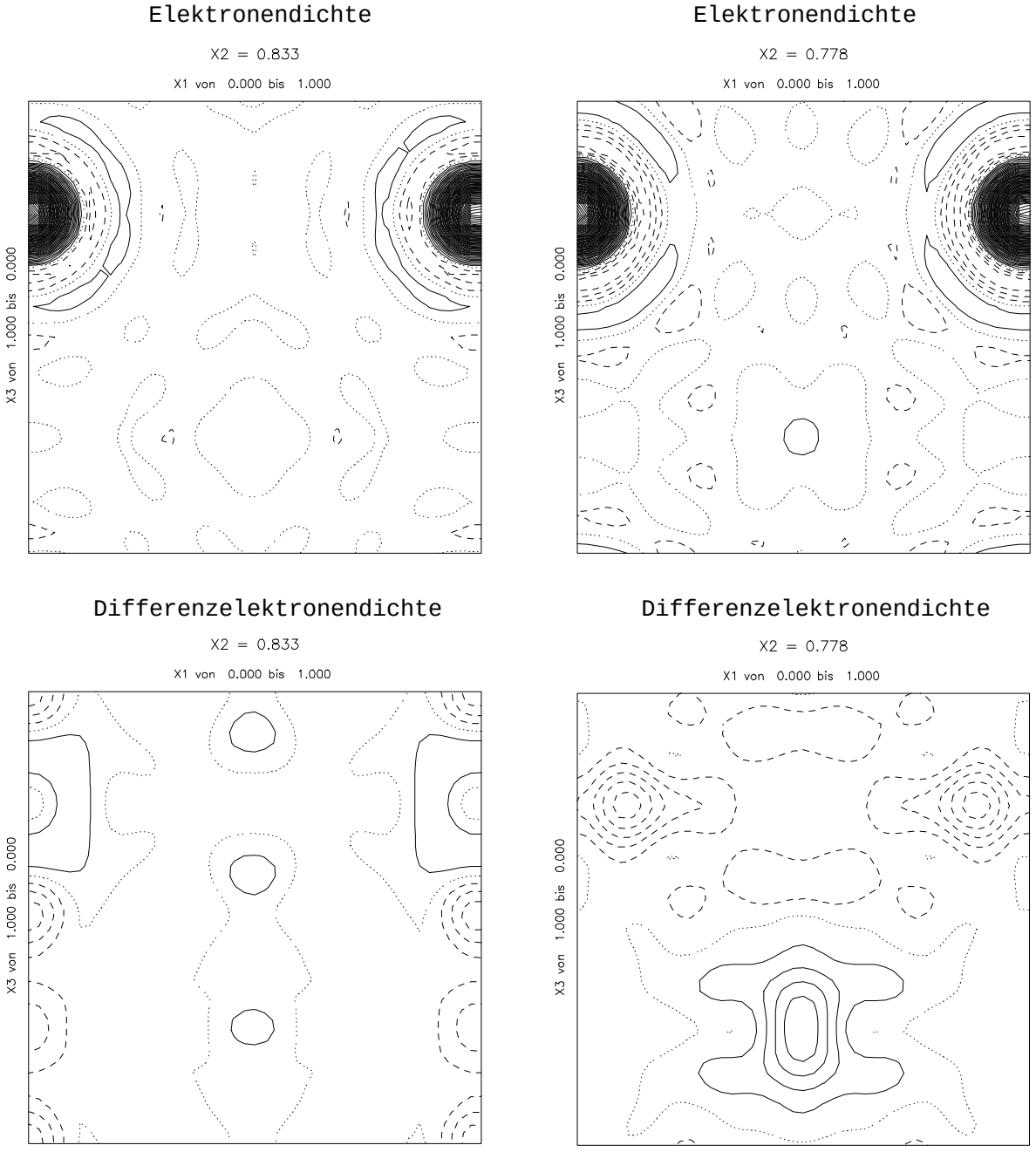


Abbildung 2.10 Elektronendichte- und Differenzelektronendichtediagramme von **a)** 2O-$U_{0,9}Te_3$, **b)** $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$; Der Abstand der Linien beträgt bei den Elektronendichtediagrammen 8, bei den Differenzelektronendichtediagrammen 0,8 Elektronen pro $Å^3$. Bereiche negativer (Differenz-)Elektronendichten sind durch gestrichelte, positive Bereiche durch durchgezogene Linien gekennzeichnet. Die Nullinie ist gepunktet.

Die Elektronendichten wurden mit Hilfe des Programms MITTELN [55] berechnet. (Näheres zur Fouriersynthese der Elektronendichte findet man in Kap. 2.4.2.1.1.)

2.3.4 Pulveruntersuchungen an $U_{0,9}Te_3$

Bei den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen diente $U_{0,9}Te_3$ als Modellsubstanz für kristalline Verbindungen, deren Puver starke Texturierung aufweisen und in mehreren polytypen Modifikationen vorkommen können. Damit wird Bezug genommen auf die Strukturverfeinerungsexperimente an ternären Alkalimetallurantelluriden des Formeltyps AU_2Te_6, über die in Kap. 3.3.3 berichtet wird.

Das untersuchte Pulverdiffraktogramm (Abb. 2.11) stammt von einem Kapillarpräparat (Kapillardurchmesser 0,2 mm). Die Probe wurde mit Kieselglaspulver vermischt, um störenden Textur- und Absorptionseffekten vorzubeugen. Die Durchführung des Beugungsexperiments geschah analog zu der Beschreibung in Kap. 3.3.1.

Der Vergleich zwischen Abb. 2.11 und 2.12 zeigt deutliche Unterschiede der dargestellten Diagramme. Dem berechneten Diagramm in Abb. 2.12 liegt die Struktur des $NdTe_3$-Typs zugrunde, welche von 2O-$U_{0,9}Te_3$ eingenommen wird (AB-Polytyp, vgl. Kap. 2.3.1). Mehrere berechnete Reflexe sind im gemessenen Diffraktogramm kaum zu erkennen. Der Intensitätsanstieg im gemessenen Diagramm bei ca. 21 ° ist auf Beugung am beigemischten Glaspulver zurückzuführen und fällt nur zufällig mit der Lage von Reflexen des berechneten Diagramms zusammen.

Die Kristallstruktur von $U_{0,9}Te_3$ ist in Kap. 2.3.1 dargestellt (Abb. 2.4) und erklärt.

Die Versuche zur Anpassung des berechneten an das gemessene Beugungsdiagramm (WIN-RIETVELD [31]) mit Hilfe mehrerer Strukturmodelle hatte wenig Erfolg. Die Intensitätsdifferenzen konnten nicht ausreichend vermindert werden. Daher wird auf die Ergebnisse dieser Experimente nicht ausführlich eingegangen; jedoch werden die hypothetischen Strukturmodelle, welche bei der Rietveld-Verfeinerung verwendet wurden, im Folgenden kurz beschrieben. Die anhand des Pulverdiffraktogramms in Abb. 2.11 mit dem Programm WIN-RIETVELD verfeinerten Gitterparameter für 2O-$U_{0,9}Te_3$ sowie die zugehörige d-Wert-Tabelle sind im Anhang A.2.1 aufgeführt.

Als Strukturmodelle für polykristallines $U_{0,9}Te_3$ wurden neben den polytypen Stapelvarianten, welche schon an Einkristallen untersucht worden waren (Kap. 2.3.1-4), zusätzlich noch 2 weitere hypothetische Varianten der $U_{0,9}Te_3$-Struktur berücksichtigt. Beide Modelle ergeben sich aus der Tatsache, daß das Pulverdiffraktogramm auch mit einem halb so großen Gitterparameter b indiziert werden kann, wie im 2O-Polytyp.

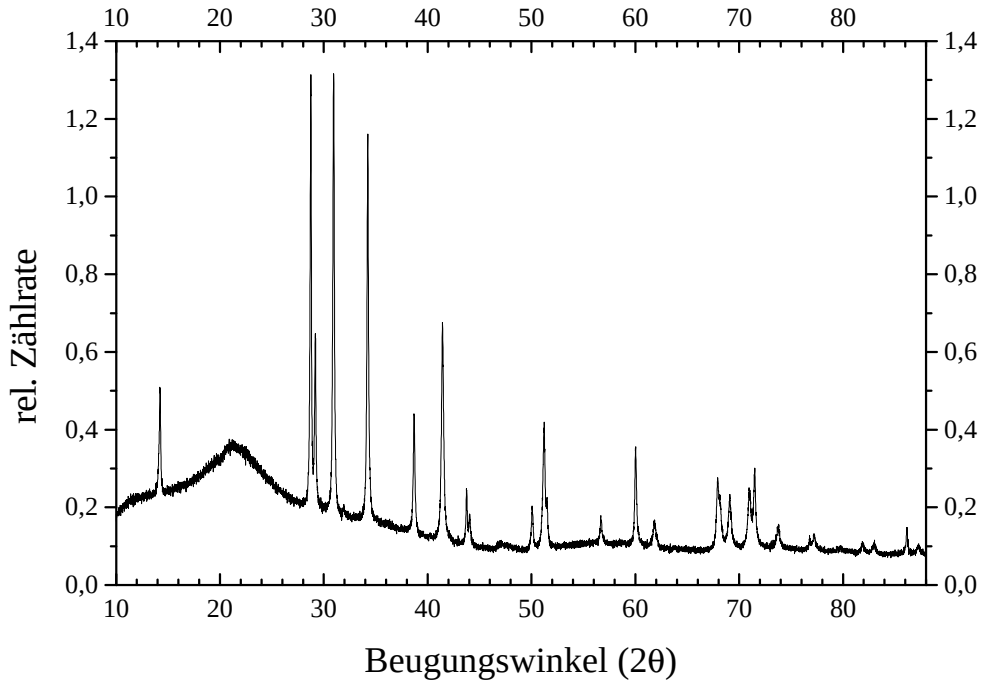


Abbildung 2.11 Pulverdiffraktogramm von $U_{0,9}Te_3$

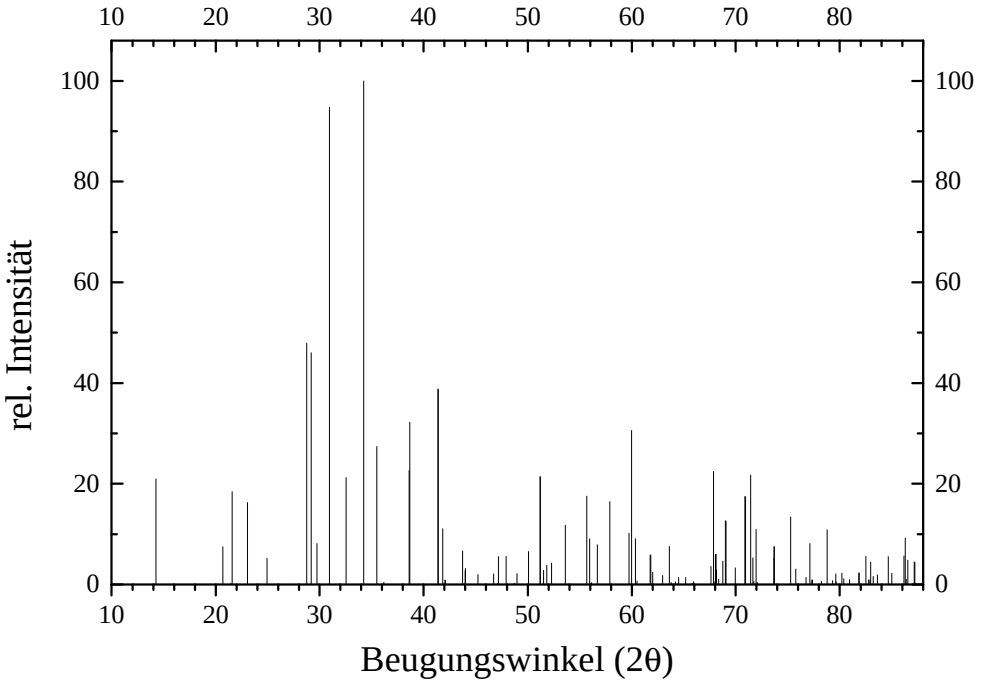


Abbildung 2.12 Berechnetes Liniendigramm von $U_{0,9}Te_3$ (2O-Polytyp) [15];
Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$.

Strukturmodell *A* Die durch Halbierung des Gitterparameters b resultierende Struktur („1T-Polytyp“)

Benachbarte Schichtpakete sind in diesem Modell so übereinander gestapelt, daß die Telluratome in den die Schichtpakete begrenzenden Anionenschichten ekliptisch übereinanderliegen. Diese Struktur wäre in Wirklichkeit vermutlich instabil. Sie wurde aber versuchsweise in den Verfeinerungen verwendet, weil durch das Zerreiben der duktilen $U_{0,9}Te_3$-Kristalle zum Pulver möglicherweise die Stapelordnung teilweise verlorengeht.

Die Elementarzelle besitzt im Strukturmodell A die Höhe b/2 = 1241 pm, d.h. die Dicke eines Schichtpaketes mit der Stapelfolge

X M Y Y´ M´ X, X

mit **X** = Te(1), Te(2); **Y** = Te(3); **M** = U bezüglich der Stapelvarianten AB (2O-$U_{0,9}Te_3$) im $NdTe_3$-Strukturtyp.

Die geringen Höhenunterschiede der Te(1) und Te(2)-Atome (ca. 2 pm) sowie die Differenz der orthorhombischen Gitterparameter a = 435,6 pm und c = 436,0 pm im Polytyp 2O-$U_{0,9}Te_3$ (b = 2482 pm) gehen in diesem Modell verloren. Für die mit **X** bezeichneten Telluratome, im Strukturmodell *A* Te(1), wird die mittlere Höhe 178 pm angenommen. Dieselben erhalten damit die Lagesymmetrie .mm und befinden sich auf einer vierzähligen Drehinversionsachse. Die **Y**- (hier Te(3)-) Ionen befinden sich auf einer vierzähligen Achse und erhalten so die Lagesymmetrie 4mm. Der Ursprung der orthorhombischen Elementarzelle wird um 3/4 **c** verschoben, und man gelangt zur tetragonalen Raumgruppe P4/nmm (Nr. 129) in der ersten Aufstellung, wobei das Inversionzentrum im Punkt [1/4 1/4 0] liegt. In der zweiten möglichen Aufstellung liegt das Inversionszentrum im Ursprung. Tabelle 2.14 enthält die Gitterkonstanten des hypothetischen Strukturmodells und die Atomkoordinaten für beide Aufstellungen.

Tabelle 2.14 Parameter des Strukturmodells *A* („1T-Polytyp“); die Höhe c der Elementarzelle entspricht der eines Schichtpaketes mit der Stapelfolge
Te(1) M Te(2) Te(2)´ M´ Te(1),

Raumgruppe P4/nmm; a = 436 pm, c = 1241 pm							
		Setting 1: i auf (1/4 1/4 0)			Setting 2: i auf (0 0 0)		
Atom	Wyck.	x	y	z	x	y	z
Te(1)	4f	0	0	0,143	3/4	1/4	0,857
Te(2)	2c	0	1/2	0,592	3/4	3/4	0,592
U [a)]	2c	0	1/2	0,332	1/4	1/4	0,668

[a)] Das Uranatom hat in $U_{0,9}Te_3$ den Besetzungsfaktor 0,9

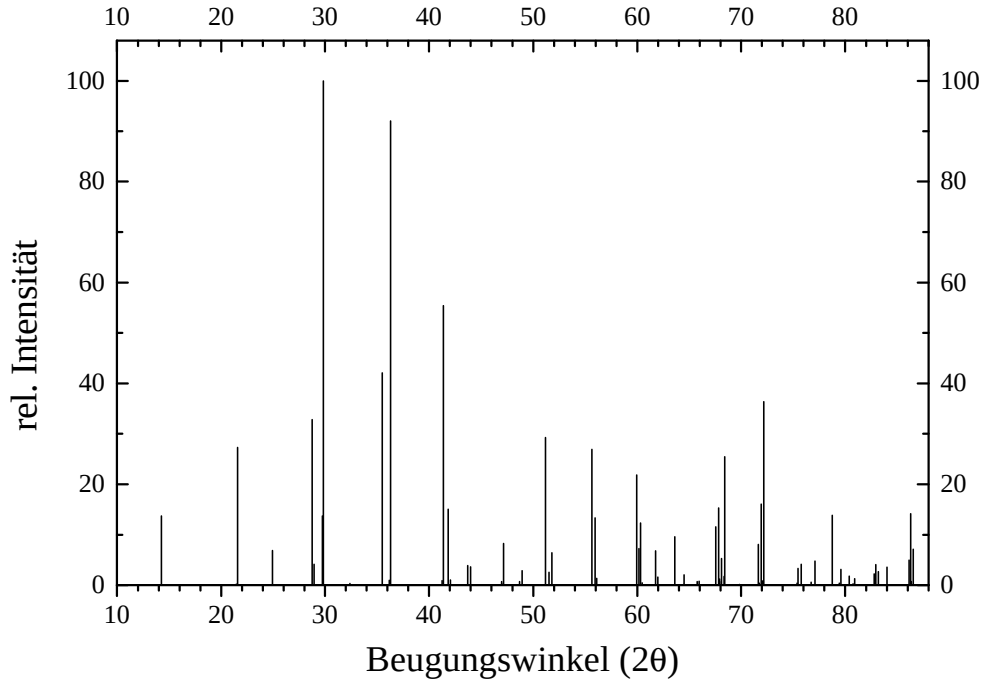


Abbildung 2.13 Mit den Parametern des Strukturmodells *A* („1T-Polytyp“) für $U_{0,9}Te_3$ berechnetes Liniendiagramm; Die Struktur besitzt die Symmetrie eines Schichtpaketes.

Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$.

Strukturmodell *B* Statistische Verteilung aller Stapelvarianten

Es ist denkbar, daß durch Verreiben von $U_{0,9}Te_3$ eine statistische Verteilung verschiedenster Stapelvarianten erzeugt wird, welche durch ein hochsymmetrisches Strukturmodell mit statistischer Besetzung von Atompositionen beschrieben werden kann.

Es wird eine zufällige Verteilung der Schichtpakete längs der Stapelnormalen (b-Richtung im 2O-Polytyp) vorausgesetzt. Unter dieser Bedingung liegen alle Atompositionen in dieser Richtung, jetzt als c-Richtung bezeichnet, genau übereinander und unterscheiden sich demzufolge weder in x- und y-Parameter, noch in ihrer Lagesymmetrie 4mm. Die z-Koordinaten können, da der Gitterparameter c gleich bleibt, von Strukturmodell *A* (1T-Polytyp) übernommen werden. Die Gitterparameter a_1 und a_2 werden halbiert, wodurch der Zellinhalt geviertelt wird. Die zu hohe Raumerfüllung wird durch die Besetzungsfaktoren der Atome ausgeglichen. Das Strukturmodell wird in der Raumgruppe P4/mmm (Nr. 123) beschrieben.

Tabelle 2.15 Parameter des Strukturmodells *B*, welches eine statistische Verteilung aller möglichen Stapelvarianten von $U_{0,9}Te_3$ beschreibt; die Höhe c der Elementarzelle entspricht der eines Schichtpaketes

Raumgruppe P4/mmm; a = 218 pm, c = 1241 pm					
Atom	Wyck.	x	y	z	Besetzungsfaktor (SOF)
Te(1)	2h	1/2	1/2	0,143	1
Te(2)	2h	1/2	1/2	0,408	1/2
U	2h	1/2	1/2	0,332	0,9 · 1/2

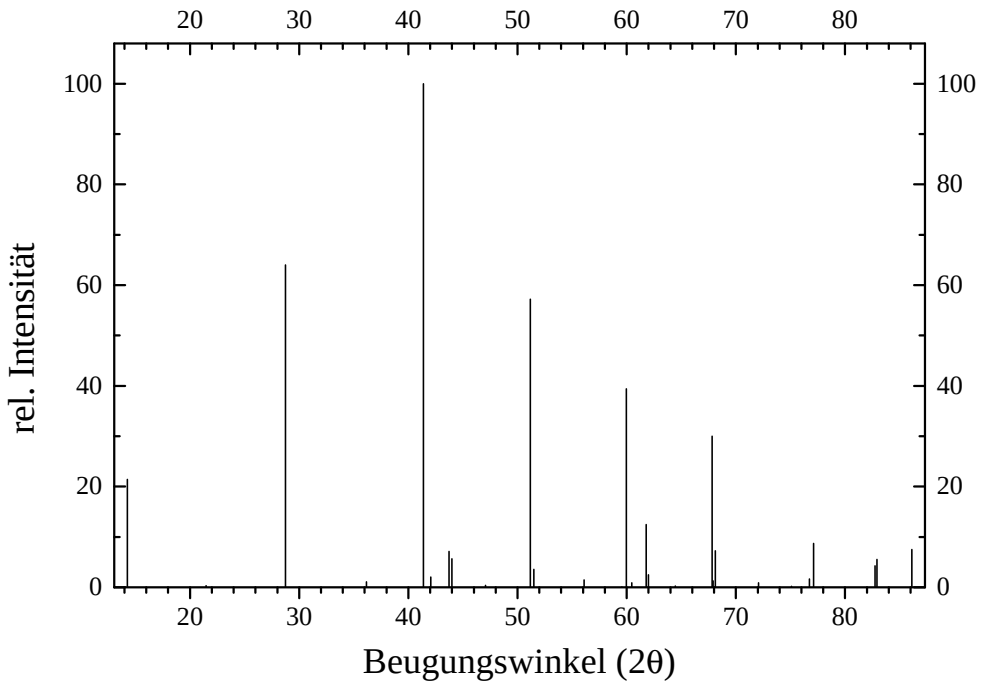


Abbildung 2.14 Mit den Parametern des Strukturmodells *B* (statistische Verteilung aller Stapelvarianten) für $U_{0,9}Te_3$ berechnetes Liniendiagramm; Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$

2.4 Die Kristallstruktur von US_3

2.4.1 Röntgenbeugungsexperimente

Es wurden zwei US_3-Einkristalle mit einem P4-Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens röntgenographisch untersucht. Die Präparationsbedingungen bei der Synthese waren für beide Kristalle identisch (s. Tab. 2.2 in Kap. 2.2).

Die automatische Zellsuche des Diffraktometers ergab überraschenderweise unterschiedliche Kristallsysteme: Kristall 1 besitzt eine trikline, Kristall 2 eine monokline Elementarzelle. Die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte mit dem Programm XCSANS [56] und führte zu folgenden Längen und Winkeln:

Kristall 1	a = 992,5(1) pm,	b = 1904,0(1) pm,	c = 2902,7(2) pm
	α = 106,94(1) °,	β = 93,02(1) °,	γ = 99,24(1) °
Kristall 2	a = 536,66(5) pm	b = 395,66(4) pm	c = 904,27(9) pm
		β = 97,221(8) °	

Der Unterschied in bezug auf Symmetrie und Gitterparameter ist auf eine große Zahl von Satelliten (hier Überstrukturreflexe) meist sehr geringer Intensität zurückzuführen, welche zusätzlich zu den intensiven Hauptreflexen im Beugungsbild von Kristall 1 auftreten (Intensitätsstatistik in Tabelle 2.24, Kap. 2.4.3). Die Hauptreflexe bilden ein monoklines (reziprokes) Gitter, welches weitgehend mit demjenigen des Kristalls 2 übereinstimmt. Die Parameter des zugehörigen direkten monoklinen Gitters von Kristall 1 sind zu

a = 537,33(8) pm b = 395,93(4) pm c = 905,16(8) pm
und β = 97,221(9) °

verfeinert worden.

Zur Indizierung der Kristallflächen und Bestimmung deren Zentraldistanzen diente ein optisches Zweikreisgoniometer. Die so erhaltene Kristallgestalt wurde für Kristall 1 mit Hilfe des Programms HABITUS [58] anhand

von 26 im ψ-scan abgetasteten Reflexen zu den in Tab. 2.16 angegebenen Werten verfeinert. Eine Optimierung der Beschreibung der Gestalt von Kristall 2 wurde durch Variation der Zentraldistanzen und anschließende Absorptionskorrektur (Programm ABSPSI [54]) des gesamten Datensatzes erreicht, wobei der interne R-Wert für die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe (Programm MITTELN [55]) als Kriterium für die Güte der Anpassung an die reale Kristallgestalt diente.

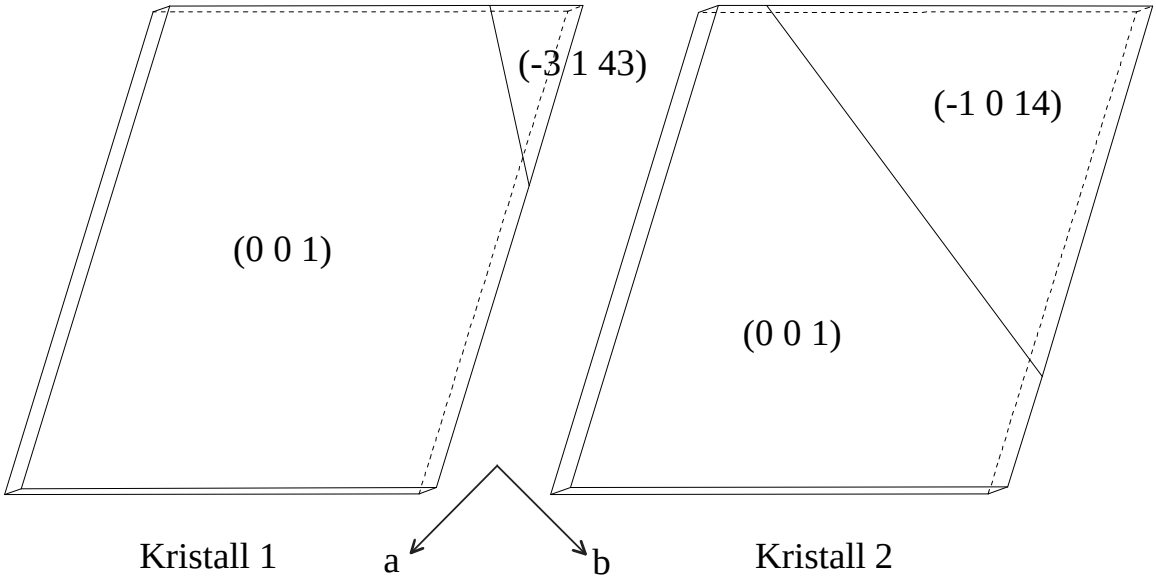


Abbildung 2.15 Morphologie der untersuchten US_3-Einkristalle

Tabelle 2.16 Flächenindizes und Zentraldistanzen der untersuchten US_3-Einkristalle
Die Flächenindizes beziehen sich auf das monokline Gitter

Kristall 1		Kristall 2	
h k l	Zentraldistanz (µm)	h k l	Zentraldistanz (µm)
0 0 1	47	0 0 1	73
0 0 -1	102	0 0 -1	73
1 1 0	228	1 1 0	165
-1 1 0	162	-1 1 0	143
-1 -1 0	167	-1 -1 0	165
1 -1 0	162	1 -1 0	143
-3 1 43 [a)]	70	-1 0 14 [a)]	79

[a)] Wachstumsfläche

Im Fall von Kristall 2 konnte auf diese Weise eine bessere Beschreibung der Kristallgestalt erzielt werden als durch Anwendung von HABITUS [58]. Die Morphologie der US_3-Kristalle ist in Abb. 2.15 dargestellt. Die genaue Kenntnis der Kristallabmessungen ermöglichte eine numerische Absorptionskorrektur der Reflexintensitäten (ABSPSI [54]).

Wie die Untersuchung der monoklin indizierbaren Reflexe beider Kristalle zeigte, stellt das monokline reziproke Gitter das Beugungsbild der US_3-Basisstruktur im $ZrSe_3$-Typ dar (Näheres in Kap. 2.4.2). Die Überstrukturreflexe lassen sich in keinem höher symmetrischen Kristallsystem als dem triklinen indizieren.

Die Ursache der Überstrukturreflexe ist in einem geringfügigen Unterschied zwischen der realen Kristallstruktur und der monoklinen Basisstruktur zu suchen. Nach heutigem Wissensstand stimmt die monokline Basisstruktur im Fall der Uranchalkogenide USe_3 [87] und UTe_3 [68] mit deren realen Strukturen überein. Auch im US_3-Kristall 2 wurde zunächst kein Anzeichen für eine Abweichung von der monoklinen Struktur gefunden. Bei gezielter Suche nach Satellitenreflexen fand man jedoch wenige äußerst schwache und relativ breite Reflexe, welche bei der automatischen Zellsuche des Diffraktometers nicht detektiert worden waren. Die Abweichungen in bezug auf die Basisstruktur sind offenbar unterschiedlich stark ausgeprägt bzw. nicht notwendigerweise bei jedem Kristall vorhanden.

Viele Überstrukturen können als kommensurabel modulierte Strukturen behandelt werden [M6] (Näheres in Kap. 2.4.5). Man unterscheidet, je nach Art der periodischen Abweichungen von der Basisstruktur, zwischen displaziver Modulation und Besetzungsmodulation [M1].

2.4.2 Verfeinerung der US_3-Struktur im monoklinen Kristallsystem

Die Struktur von Kristall 2 und die monokline Basisstruktur von Kristall 1 gehören wie USe_3 und UTe_3 dem $ZrSe_3$-Strukturtyp an. Die Raumgruppe dieses Strukturtyps ist $P2_1/m$ (Nr. 11). Für die Strukturverfeinerung in dieser Raumgruppe wurden im Fall des Kristalls 1 von insgesamt 59259 Reflexen nur die monoklin indizierbaren verwendet (Anzahl 2214). Zur Strukturverfeinerung diente das Programm SHELXL97 [57].

Tabelle 2.17 Kristall- und Meßdaten von US_3 im monoklinen Kristallsystem

	Kristall 1	**Kristall 2**
Meßtemperatur	293K	
Gitterparameter	a = 537,33(8) pm	a = 536,66(5) pm
	b = 395,93(4) pm	b = 395,66(4) pm
	c = 905,16(8) pm	c = 904,27(9) pm
	β = 97,197(9) °	β = 97,221(8) °
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)	
Molekularmasse	334,198 $g \cdot mol^{-1}$	
Berechnete Dichte	5,812(1) gcm^{-3}	5,827(1) gcm^{-3}
Gemessene Dichte [a)]	5,82(1) gcm^{-3}	
Meßbereich (MoK_α-Strahlung)	$2° < 2\theta < 70°$ (ganze Kugel)	
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	2240	2236
Zahl der unabhängigen Reflexe [b)]	635	633
Absorptionskorrektur [54]	numerisch	
Linearer Absorptionskoeffizient	416,25 cm^{-1}	
Interner R-Wert für die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [55]	0,0390	0,0798
Strukturlösung	direkte Methoden	
Strukturverfeinerung	„full matrix least squares“	
Zahl der verfeinerten Parameter	26	26
Extinktionsparameter χ [c)]	0,110(5)	0,065(5)
Gütefaktoren für die Verfeinerung	R_1 = 0,0252; wR_2 = 0,0597	R_1 = 0,0345; wR_2 = 0,0904
Gewichtungsparameter a; b [d)]	0,0325; 0,55	0,0555; 1,9994

[a)] Die Dichtemessungen wurden anhand einer größeren Zahl einzeln ausgelesener Kristalle mit dem Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics durchgeführt.

[b)] Die Datensätze wurden nicht eingeschränkt

[c)] $F_c = k[1 + 0{,}001\chi F^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{1/4}$ mit dem Skalierungsfaktor k.

[d)] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$, wobei

$P = 1/3[(\mathrm{Max}(F_o^2) + 2F_o^2]$ für $F_o > 0$, sonst $P = 2/3F_c^2$.

Tabelle 2.18 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter (pm^2) von US_3 in der Raumgruppe $P2_1/m$

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{äq}$ [a)]
Kristall 1					
U	2e	0,28294(4)	1/4	0,65646(2)	84(2)
S(1)	2e	0,7632(3)	1/4	0,5611(2)	94(3)
S(2)	2e	0,4792(4)	1/4	0,1665(2)	149(4)
S(3)	2e	0,8657(4)	1/4	0,1596(2)	140(4)
Kristall 2					
U	2e	0,28294(6)	1/4	0,65652(4)	78(3)
S(1)	2e	0,7636(5)	1/4	0,5611(3)	85(5)
S(2)	2e	0,4797(5)	1/4	0,1667(3)	129(5)
S(3)	2e	0,8655(6)	1/4	0,1597(4)	147(6)

[a)] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter besitzt die Form

$U_{äq} = 1/3[U_{22} + (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cdot\cos\beta)/\sin^2\beta]$

Tabelle 2.19 Anisotrope Auslenkungsparameter (pm^2) von US_3 in der Raumgruppe $P2_1/m$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Kristall 1						
U	74(2)	45(2)	132(2)	0	12(1)	0
S(1)	79(7)	70(7)	134(7)	0	17(6)	0
S(2)	133(7)	105(8)	171(7)	0	-30(6)	0
S(3)	171(9)	105(8)	184(8)	0	77(6)	0
Kristall2						
U	77(3)	32(3)	130(3)	0	26(2)	0
S(1)	83(10)	59(10)	115(11)	0	22(8)	0
S(2)	131(11)	91(11)	156(12)	0	-15(9)	0
S(3)	175(14)	93(12)	189(13)	0	86(10)	0

Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors besitzt die Form

$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})$

Tabelle 2.20 Interatomare Abstände (pm) in US_3

Kristall 1			
U-S(2)	275,8(1) 2×	S(1)-S(1)	351,0(3) 2×
U-S(3)	276,8(1) 2×	S(1)-S(1)	351,6(3) 2×
U-S(1)	278,1(2) 2×	S(1)-S(2)	353,6(2) 2×
U-S(1)	281,8(2) 1×	S(1)-S(3)	360,9(2) 2×
U-S(1)	282,2(2) 1×		
mittlerer U-S-Abstand		S(2)-S(3)	208,5(3) 1×
U-S	278,2(2)	S(2)-S(3)	329,0(3) 1×
U-U	395,93(4) 2×		
Kristall 2			
U-S(2)	275,3(2) 2×	S(1)-S(1)	350,4(4) 2×
U-S(3)	276,5(2) 2×	S(1)-S(1)	351,5(4) 2×
U-S(1)	278,0(2) 2×	S(1)-S(2)	353,3(3) 2×
U-S(1)	281,2(2) 1×	S(1)-S(3)	360,3(3) 2×
U-S(1)	282,1(2) 1×		
mittlerer U-S-Abstand		S(2)-S(3)	207,9(4) 1×
U-S	277,9(2)	S(2)-S(3)	328,9(4) 1×
U-U	395,66(4) 2×		

Der $ZrSe_3$-Strukturtyp wird in Kap. 3.3.2 am Beispiel von UTe_3 beschrieben. In diesem Strukturtyp findet man Anionenketten mit stark alternierenden Abständen, die auf das Vorliegen zweifach negativ geladener Dichalkogenid-Einheiten schließen lassen. Die Abstände in den Ketten entsprechen auch in US_3 der Vorstellung von S_2^{2-}-Hanteln ($[S(2)\text{-}S(3)]^{2-}$). Die Schwefelatome sind durch eine kovalente Bindung zu Disulfideinheiten verknüpft. Der Abstand innerhalb der Hanteln entspricht mit ca. 208 pm dem doppelten Kovalenzradius von Schwefel (104 pm [92]) und liegt sehr nah an dem S(2)-S(3)-Abstand in ZrS_3 (209 pm).

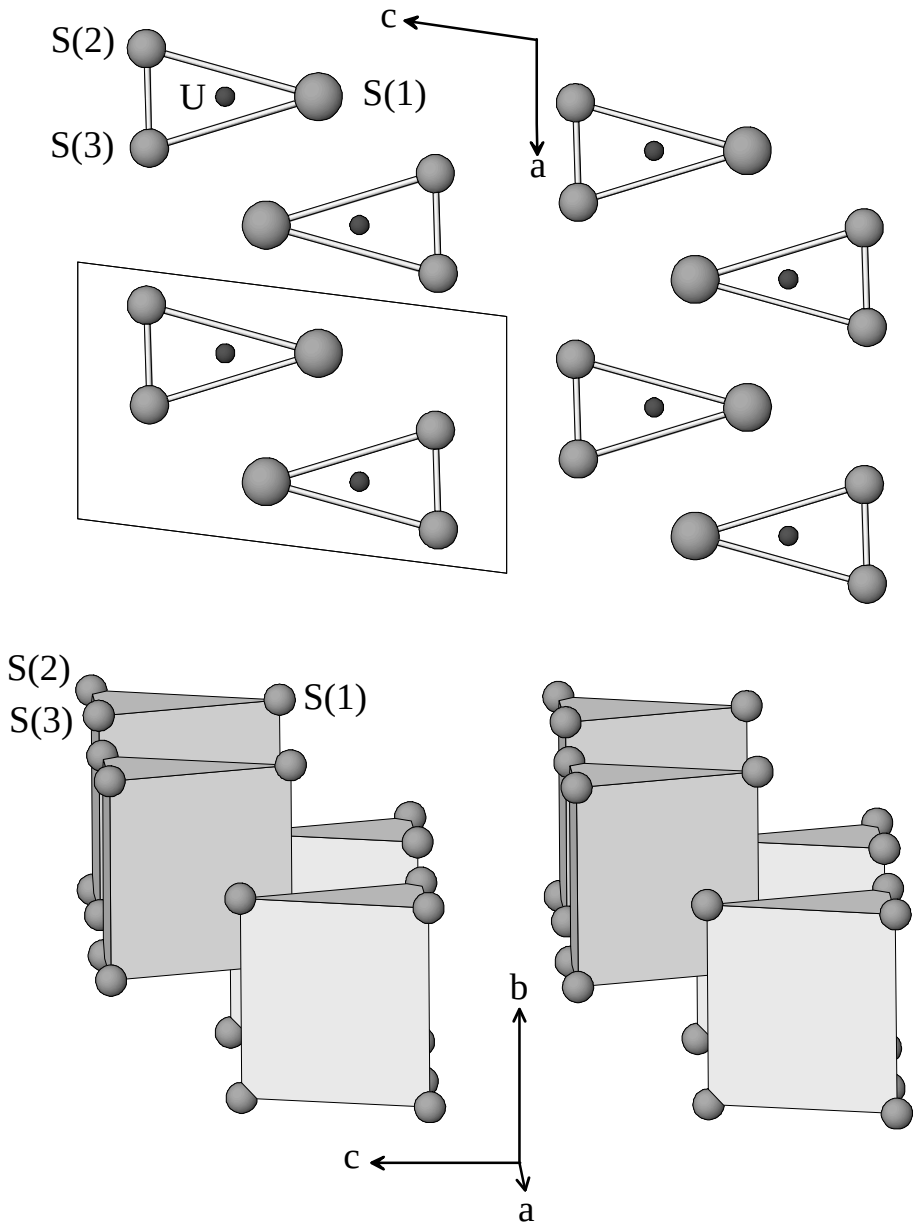


Abbildung 2.16 Kristallstruktur von US_3 nach Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P2_1/m$

Zirkoniumtrisulfid kristallisiert nach Furuseth et al. [93] im $ZrSe_3$-Typ, also isotyp zu US_3 (unter Vernachlässigung von dessen Überstruktur).

Jedes Uranion ist achtfach in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas von Schwefelionen umgeben (Abb. 2.17). Die S^{2-}-Ionen (S(1)) werden durch vier Uranionen tetraedrisch koordiniert. Die Winkel S(1)—U—S(1) im Tetraeder sind 90,75(8) ° und 144,6(1) °. Die Koordinationssphäre der S_2^{2-}-Ionen (S(2) und S(3)) besteht jeweils aus zwei Uranionen, die in den Winkeln

S(2)—U—S(2) = 91,87(8) ° bzw.
S(3)—U—S(3) = 91,39(9) °

angeordnet sind.

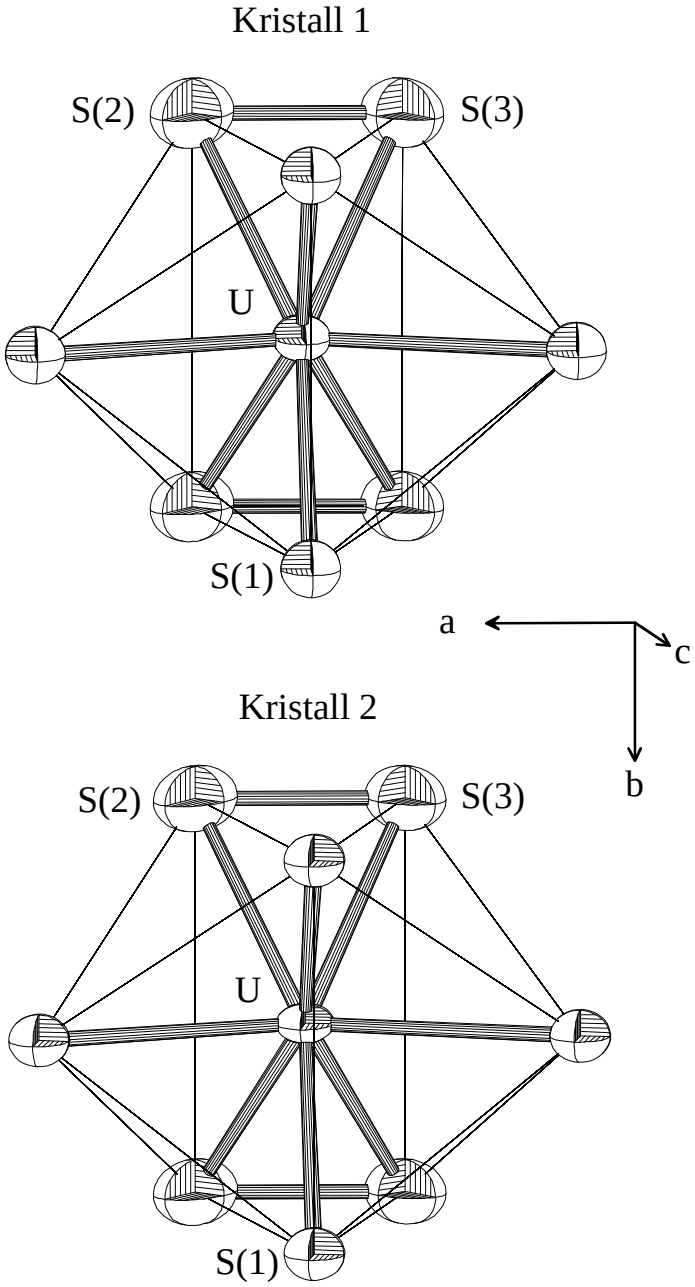


Abbildung 2.17 Koordinationssphäre des Uranions in zwei unterschiedlichen US_3-Kristallen; Darstellung mit thermischen Ellipsoiden für 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Ergebnisse der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P2_1/m$

2.4.2.1 Fouriersynthesen der Elektronendichte von US_3

2.4.2.1.1 Einführung

Mit der inversen Fouriersynthese

$$\rho(x,y,z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp\left[-i2\pi\left(hx + ky + lz\right)\right] \qquad \text{(Gl. 2.8)}$$

läßt sich die Elektronendichte $\rho(x, y, z)$ eines Kristalls aus den Interferenzmaxima F_{hkl}, die der Kristall beim Beugungsexperiment liefert, und den Phasen $i2\pi(hx + ky + +lz)$ wiedergewinnen. Im Verlauf einer Strukturverfeinerung erreicht man durch eine größere Anzahl sukzessiver (direkter) Fouriersynthesen

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\left[i2\pi\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right] \qquad \text{(Gl. 2.9)}$$

Stabilisierung der Phasen $i2\pi(hx + ky + +lz)$ aller F_{hkl} [109]. Mit diesen Phasen lassen sich die folgenden Fouriersynthesen durchführen:

1. $$\rho_{obs} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{obs} \exp\left[-i2\pi\left(hx + ky + lz\right)\right] \qquad \text{(Gl. 2.10)}$$

mit den gemessenen F_{obs}-Werten und

2. $$\rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{cal} \exp\left[-i2\pi\left(hx + ky + lz\right)\right] \qquad \text{(Gl. 2.11)}$$

mit den berechneten F_{cal}-Werten.

Die Abweichungen der Beträge F_{obs} und F_{cal} führen zu Unterschieden in der Elektronendichte, die sich durch die Differenz-Fouriersynthese

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{obs} - F_{cal}) \exp\left[-i2\pi\left(hx + ky + lz\right)\right] \qquad \text{(Gl. 2.12)}$$

berechnen lassen.

Für US_3 wurden Fouriersynthesen der Elektronendichte sowie Differenzfouriersynthesen durchgeführt mit dem Ziel, zu entscheiden, ob bei der realen Kristallstruktur eine displazive Modulation vorliegt und ggf. mögliche Abweichungen der Atompositionen in bezug auf das monokline Strukturmodell des $ZrSe_3$-Typs vorherzusagen. Mögliche Gründe für des Auftreten der Überstruktur werden in Kap. 2.4.6 besprochen.

Die Berechnungen wurden für die beiden näher charakterisierten Kristalle 1 und 2 durchgeführt (s. Kap. 2.4.1, 2.4.2). Zur Berechnung der Phasen und der Beträge F_{cal} wurde das monokline Strukturmodell herangezogen. Die beobachteten Strukturfaktoren F_{obs} resultieren ausschließlich aus den Intensitäten der monoklin indizierbaren Reflexe. Zur Strukturverfeinerung diente das Programm SHELXL97 [57] (s. Kap. 2.4.2). Die Berechnung der Elektronendichte und der Elektronendichtedifferenz erfolgte mit Hilfe des Programms MITTELN [55].

2.4.2.1.2 Die Elektronendichte von Kristall 1

Abb. 2.18 zeigt einen Schnitt durch die Elektronendichteverteilung senkrecht zur monoklinen b-Achse in Höhe 1/4. Der dargestellte Auschnitt umfaßt 2 Elementarzellen. Man erkennt 6 Schwefelatome, die die Dreieckflächen der trigonalen Prismen markieren als Elektronendichtemaxima geringerer Höhe und zwei Uranatome mit hoher Elektronendichte, die sich im Zentrum der benachbarten Prismen befinden.

Die Differenzsynthese ergibt jedoch in dieser Ebene pro Uranatom zwei deutliche Maxima, die sich etwa auf einer Linie längs [0 0 1] neben den Uranpositionen einander gegenüberliegen (Abb. 2.19). Ein Schnitt senkrecht zu dieser Ebene durch die Uranpositionen (a-b-Ebene, s. Abb. 2.20, 2.21) zeigt, daß die Erhebungen der Differenzelektronendichte tatsächlich nur in der a-c-Ebene vorkommen. Aufgrund dieser Beobachtungen ist man geneigt anzunehmen, daß eine displazive Modulation vorliegt, die in einer Auslenkung der Uranatome in Richtung **c** bzw. **-c**, also senkrecht zur Uran-Kettenrichtung begründet ist. In diesem Fall müßte die Splittung der Uranposition in zwei Lagen mit jeweils halber Besetzung eine bessere Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse ergeben.

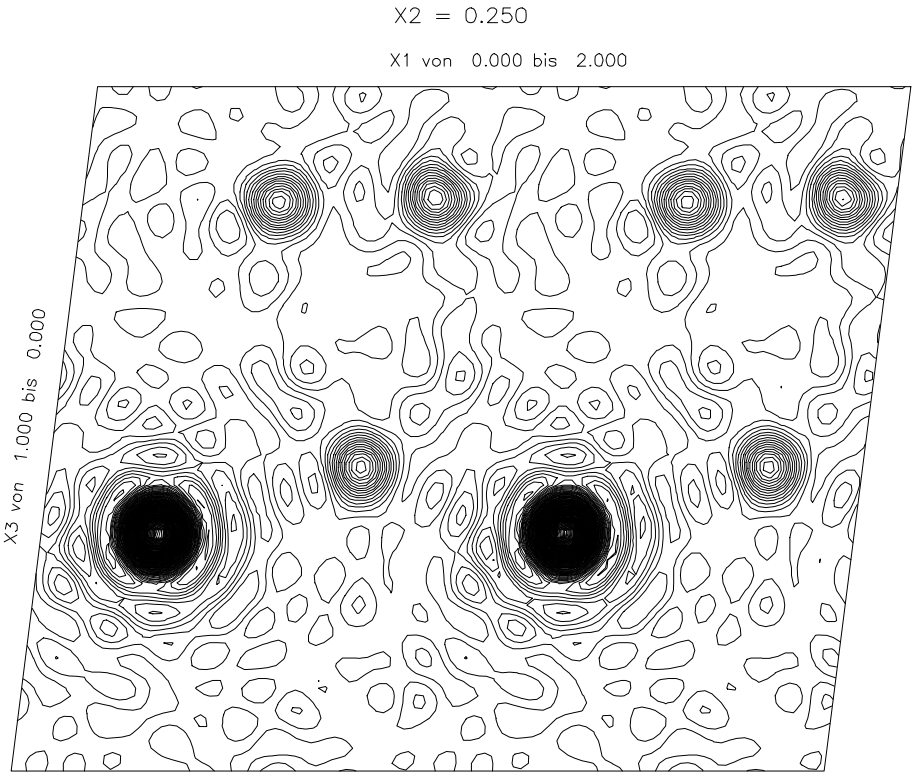


Abbildung 2.18 Elektronendichte von US_3, Kristall 1, Abstand der Linien: 4,1 Elektronen pro $Å^3$

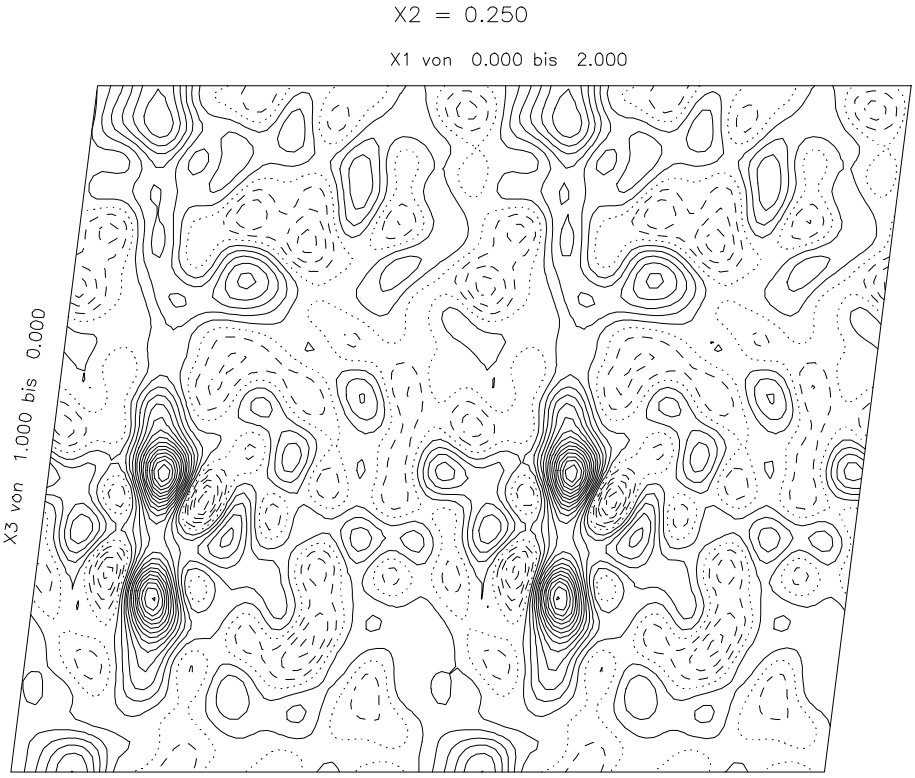


Abbildung 2.19 Differenzelektronendichte von US_3, Kristall 1; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

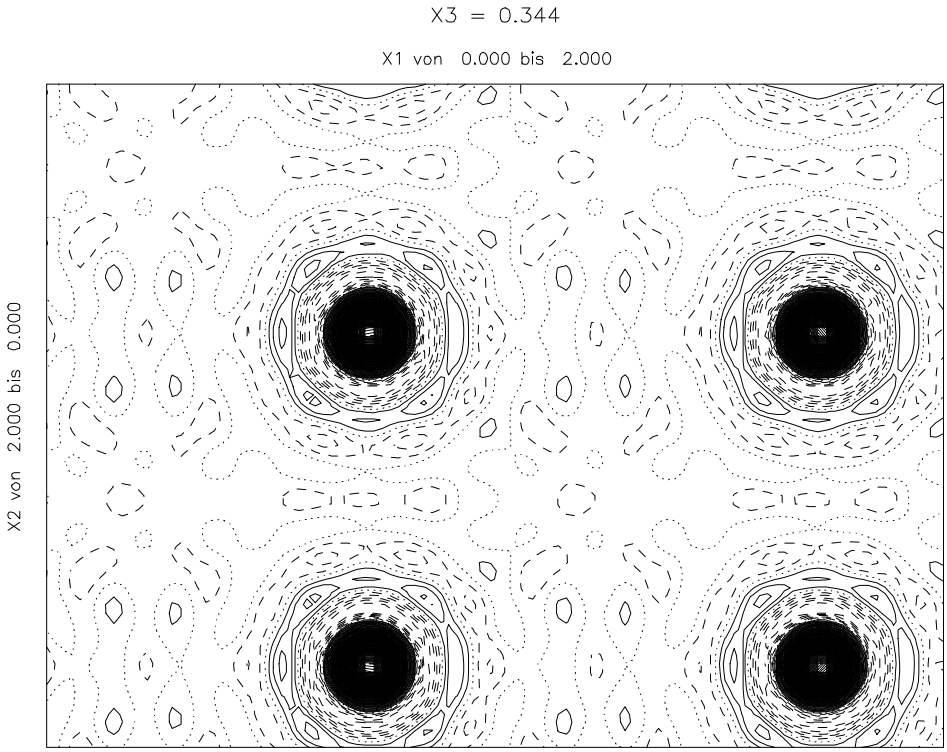


Abbildung 2.20 Elektronendichte von US_3, Kristall 1, Abstand der Linien: 4,1 Elektronen pro $Å^3$

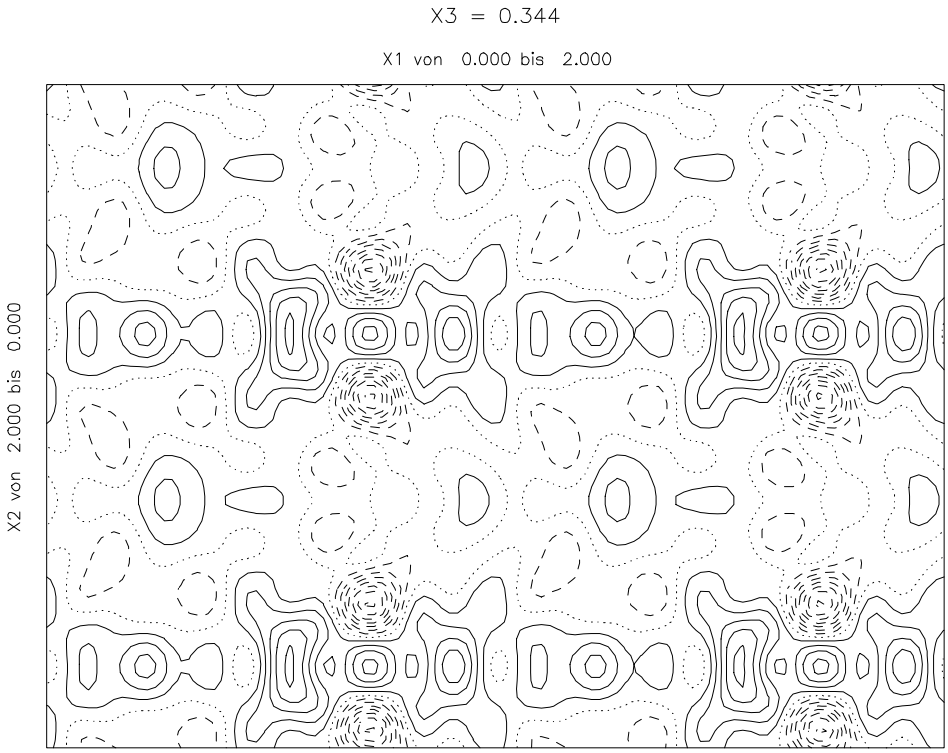


Abbildung 2.21 Differenzelektronendichte von US_3, Kristall 1, Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

Eine erneute Strukturverfeinerung ergab stabile Splitpositionen und eine deutliche Verkleinerung des wR_2-Wertes von 13,15 % (mit einer Uranposition) auf 7,04 % (mit zwei Splitpositionen für Uran). Bei diesen Verfeinerungsexperimenten wurde die Wärmebewegung der Uranatome isotrop behandelt. In Tabelle 2.21 sind die Koordinaten der ursprünglichen Uranposition und die der Splitlagen nach der Verfeinerung aufgeführt. Die Schwefelpositionen veränderten sich durch die Einführung von Uran-Splitlagen nicht nennenswert.

Eine Differenzsynthese mit den neuen Strukturparametern ergab beachtliche Änderungen der Differenzelektronendichte im Vergleich zum ursprünglichen Strukturmodell (Abb. 2.22).

Der U-U-Abstand in den Ketten zeigt nach der Strukturverfeinerung mit dem Splitlagenmodell mit 396,28(4) pm eine Differenz von 0,35 pm verglichen mit dem Abstand 395,93(4) pm in den unverzerrten Uranketten. Dieses Ergebnis spricht für die Vermutung, daß eine displazive Modulation der Uranketten vorliegt.

Tabelle 2.21 Koordinaten des Uranschwerpunktes und der Splitpositionen für US_3, Kristall 1 sowie Besetzungsfaktoren und isotrope thermische Auslenkungsparameter

		x	y	z	SOF	$U_{iso}(pm^2)$
Uranschwerpunkt [a)]		0,28294(4)	1/4	0,65646(2)	1	84(2) [a)]
Splitlagen	U(1)	0,2836(2)	1/4	0,6652(2)	0,53(4)	66(3)
	U(2)	0,2822(2)	1/4	0,6469(2)	0,47(4)	52(3)

[a)] Die Parameter des Uranschwerpunktes sind aus Tab. 2.15 übernommen.

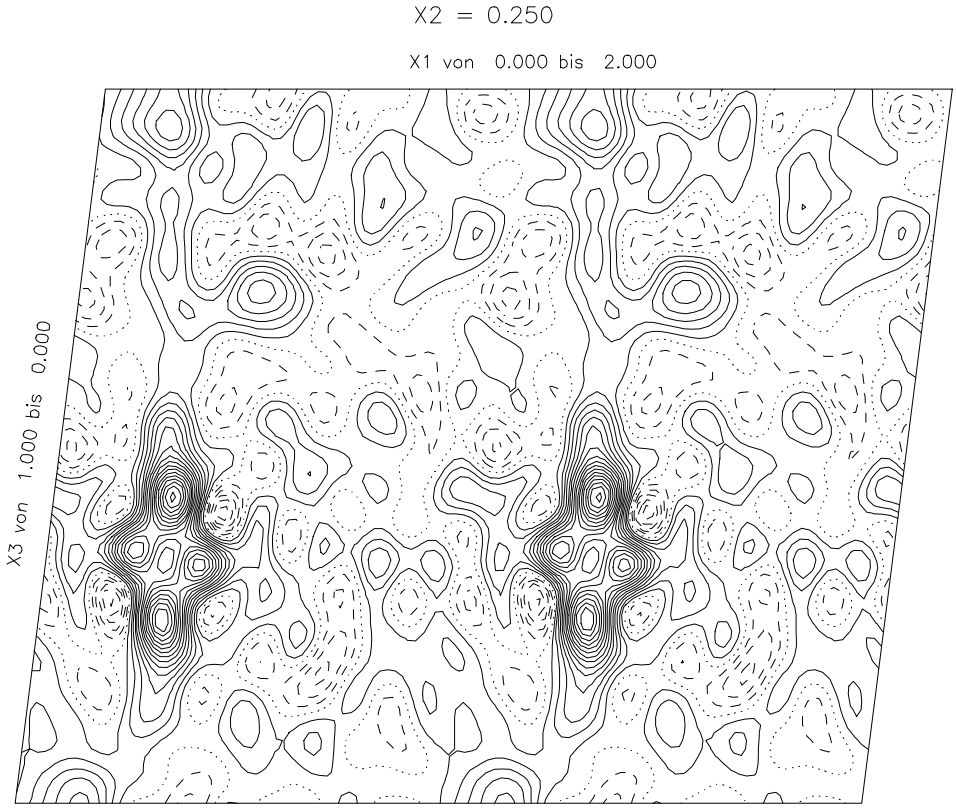


Abbildung 2.22 Differenzelektronendichte von US_3, Kristall 1, mit Uran-Splitlagen; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

2.4.2.1.3 Die Elektronendichte von Kristall 2

Auch beim zweiten Kristall zeigen sich deutliche Maxima der Differenzelektronendichte in der Umgebung der Uranatome. Auch hier ist diese Erscheinung auf die a-c-Ebene beschränkt (s. Abb. 2.23 bis 2.26). Die Topologie der Differenzdichteanomalien unterscheidet sich jedoch von derjenigen, die man bei Kristall 1 findet. Hier existieren pro Uranatom nicht zwei sondern vier Maxima, welche gleichmäßig um die Uranposition herum angeordnet sind.

In Analogie zu Kristall 1 wurden in diesem Fall anstelle der Uranposition vier Splitpositionen in das Strukturmodell eingeführt (Tab. 2.22), und es ergab sich auch hier eine klare Verbesserung der Beschreibung im Vergleich zum ursprünglichen Modell. Der wR_2-Wert für die Strukturverfeinerung sank von 13,15 % (mit einer Uranposition) auf 9,04 % (mit 4 Splitpositionen für Uran). Die Abstände in den Uranketten unterscheiden sich in beachtlichem Ausmaß von demjenigen in der unverzerrten Kette (s. Tab. 2.23).

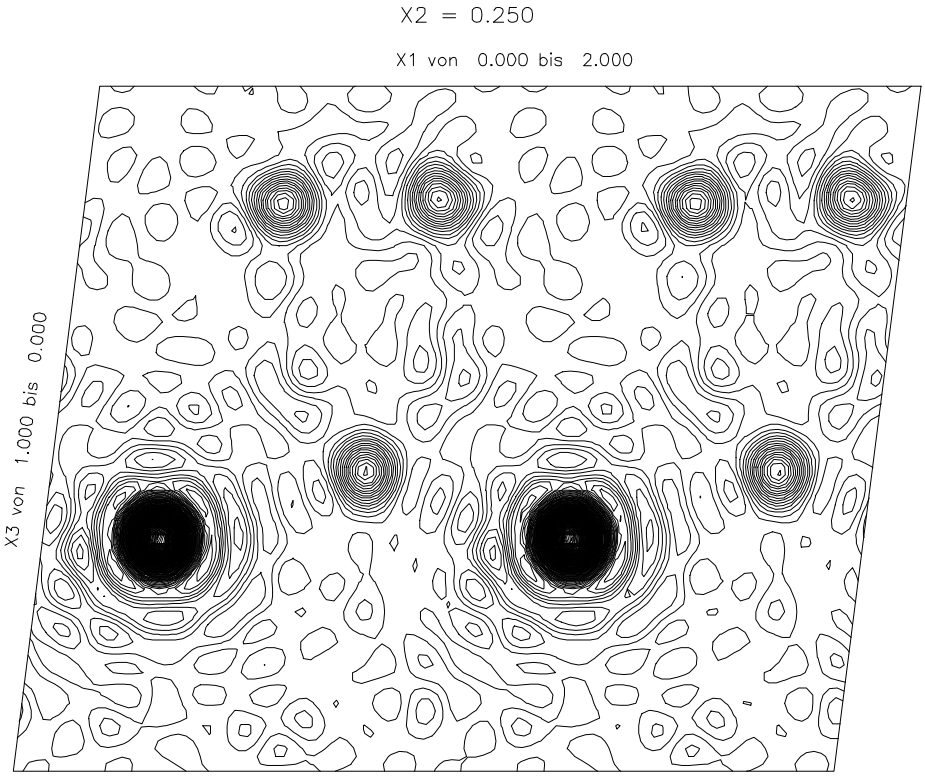


Abbildung 2.23 Elektronendichte von US_3, Kristall 2, Abstand der Linien: 4,1 Elektronen pro $Å^3$

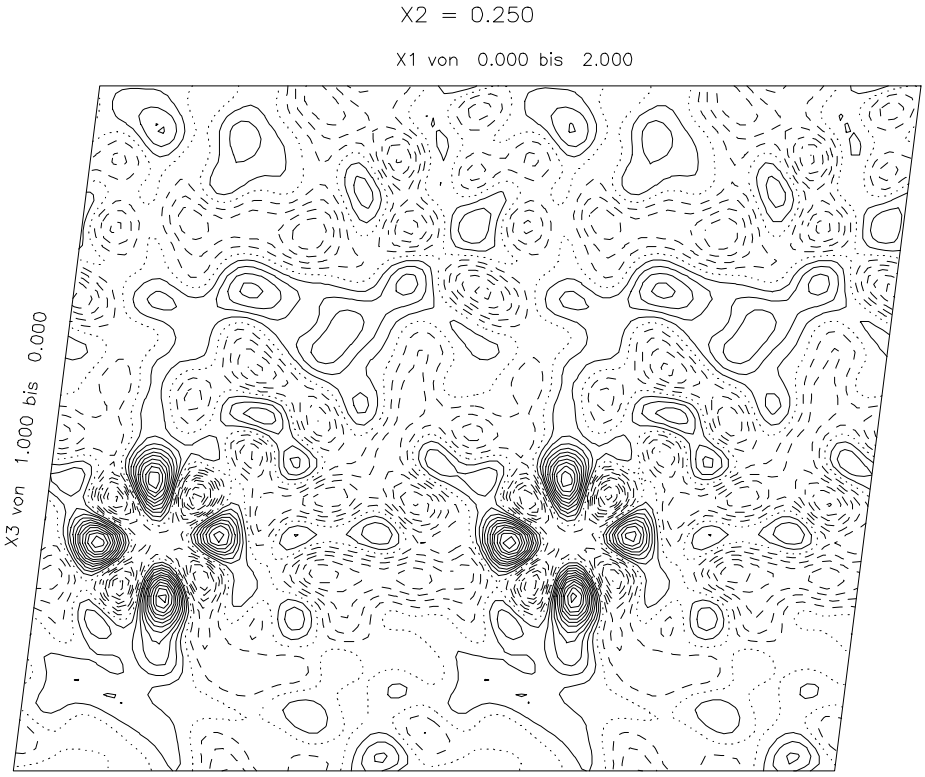


Abbildung 2.24 Differenzelektronendichte von US_3, Kristall 2; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

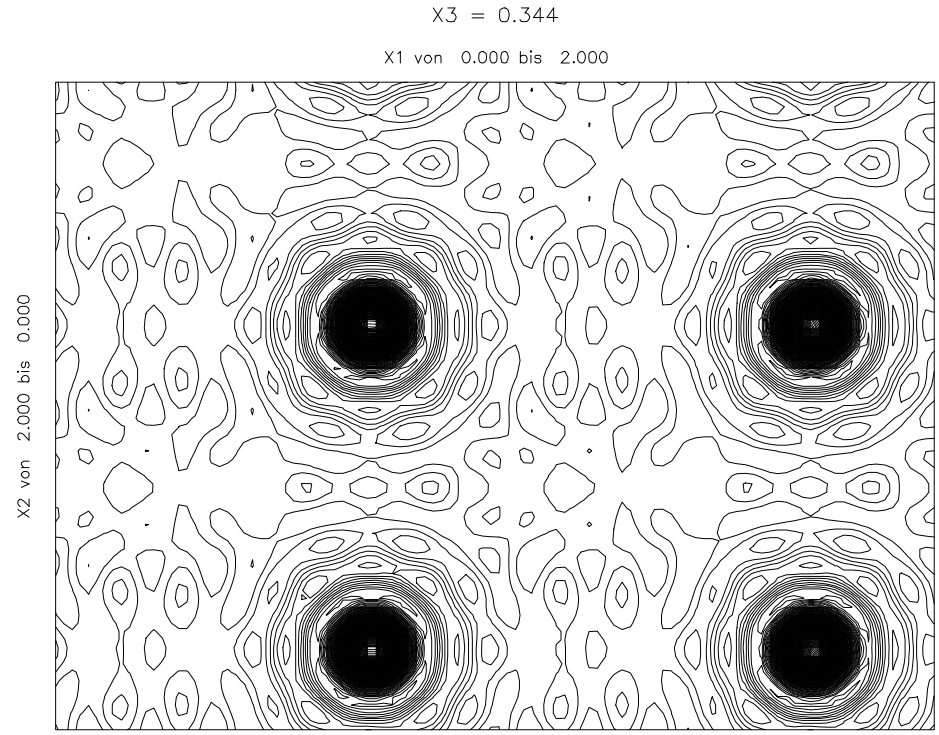


Abbildung 2.25 Elektronendichte von US_3, Kristall 2, Abstand der Linien: 4,1 Elektronen pro $Å^3$

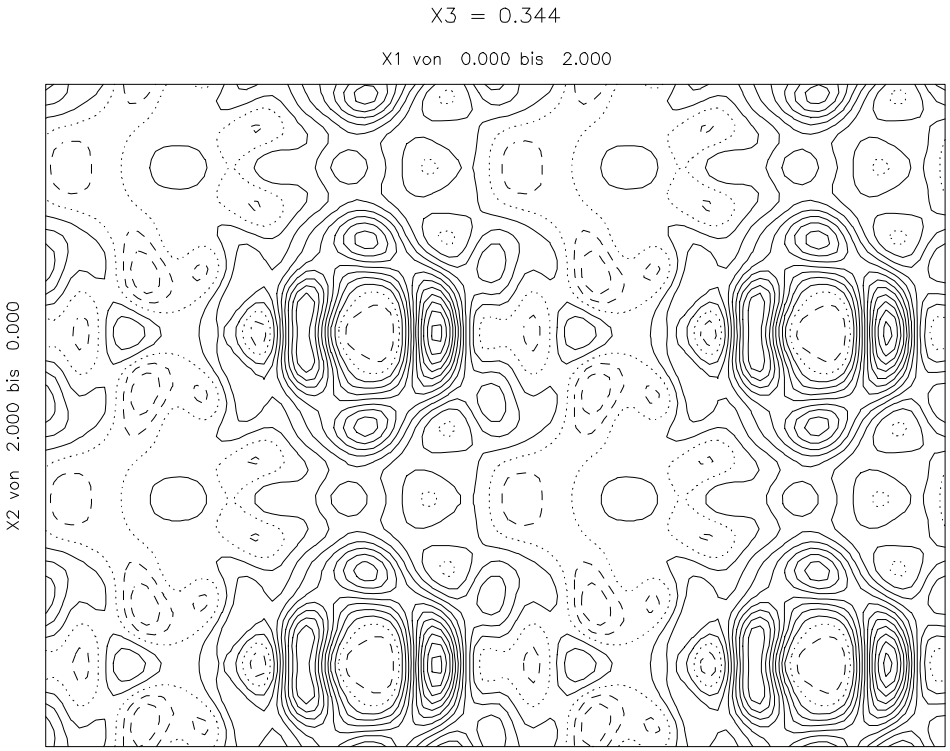


Abbildung 2.26 Differenzelektronendichte von US_3, Kristall 2; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

Tabelle 2.22 Koordinaten des Uranschwerpunktes und der Splitpositionen für US_3, Kristall 2 sowie isotrope thermische Auslenkungsparameter

		x	y	z	SOF	U_{iso} (pm^2)
Uranschwerpunkt [a)]		0,28294(4)	1/4	0,65646(2)	1	84(2) [a)]
Splitlagen	U(1)	0,2903(3)	1/4	0,6714(2)	0,2654(3)	33(3)
	U(2)	0,2746(4)	1/4	0,6419(2)	0,2532(5)	27(3)
	U(3)	0,2985(4)	1/4	0,6542(3)	0,2528(7)	27(3)
	U(4)	0,2664(5)	1/4	0,6584(3)	0,2286(8)	29(3)

[a)] Die Parameter des Uranschwerpunktes sind aus Tab. 2.15 übernommen.

Tabelle 2.23 Uran-Uran-Abstände (pm) in US_3 nach Strukturverfeinerung mit dem Splitlagenmodell. Der U-U-Abstand in der unverzerrten Kette beträgt **395,66(4) pm**.

U(1)-U(2)	396,57(4)	U(2)-U(3)	395,98(4)
U(1)-U(3)	396,01(4)	U(2)-U(4)	395,98(4)
U(1)-U(4)	396,00(4)	U(3)-U(4)	396,07(4)

Die Differenzsynthese mit dem Splitlagenmodell ergibt auch hier ein völlig anderes Höhenliniendiagramm (Abb. 2.27). Das Diagramm zeigt jedoch nicht, ob die Beschreibung mit dem Splitlagenmodell eine Verbesserung beinhaltet, denn es ist keine signifikante Verminderung der Differenzelektronendichte zu erkennen, obgleich die Dichtemaxima nun unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

Ein Vergleich mit der Differenzelektronendichte von UTe_3[6] zeigt, daß hier die Dichtedifferenzen gleichermaßen bei der anionischen und kationischen Teilstruktur vorhanden sind (Abb. 2.39, 2.40). Neben den Abweichungen des US_3 von der monoklinen Basisstruktur ist sicher auch die höhere Elektronendichte des Tellurs im Vergleich zum Schwefel als Ursache hierfür zu sehen.

[6] Für die Berechnungen der Elektronendichte von UTe_3 wurde ein Siemens-P4-Diffraktometer-Datensatz verwendet. Die Datensammlung erfolgte an einem über eine Transportreaktion dargestellten UTe_3- Einkristall. Näheres findet man in [68] und [96].

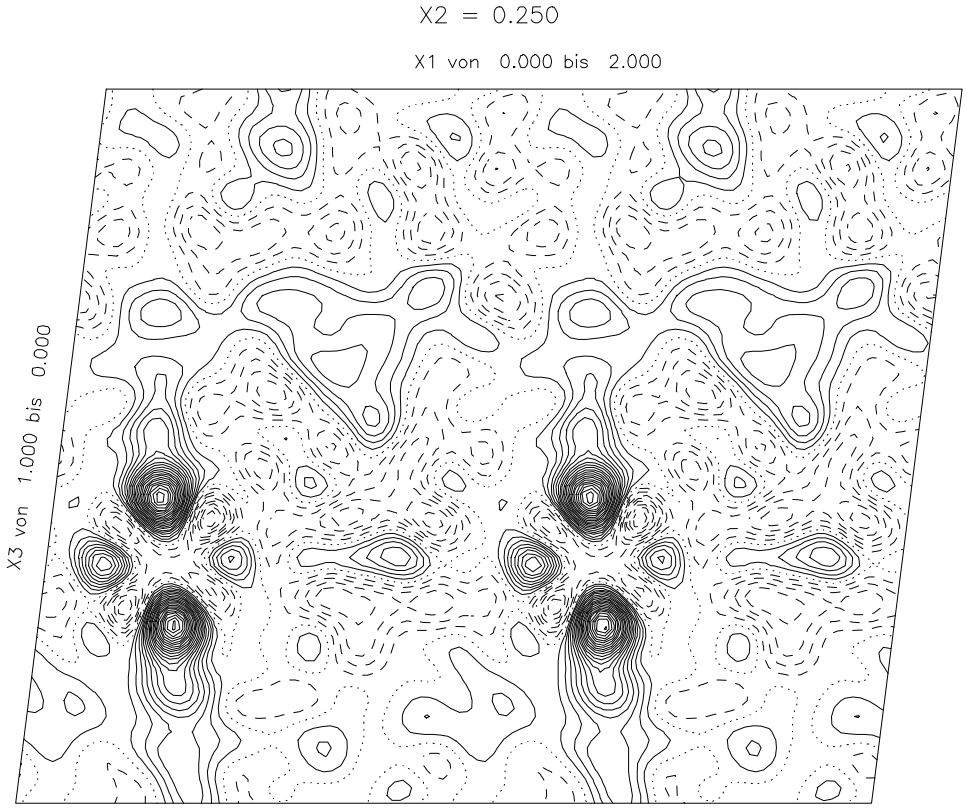


Abbildung 2.27 Differenzelektronendichte von US_3, Kristall 2 mit Uran-Splitlagen; Abstand der Linien: 0,3 Elektronen pro $Å^3$

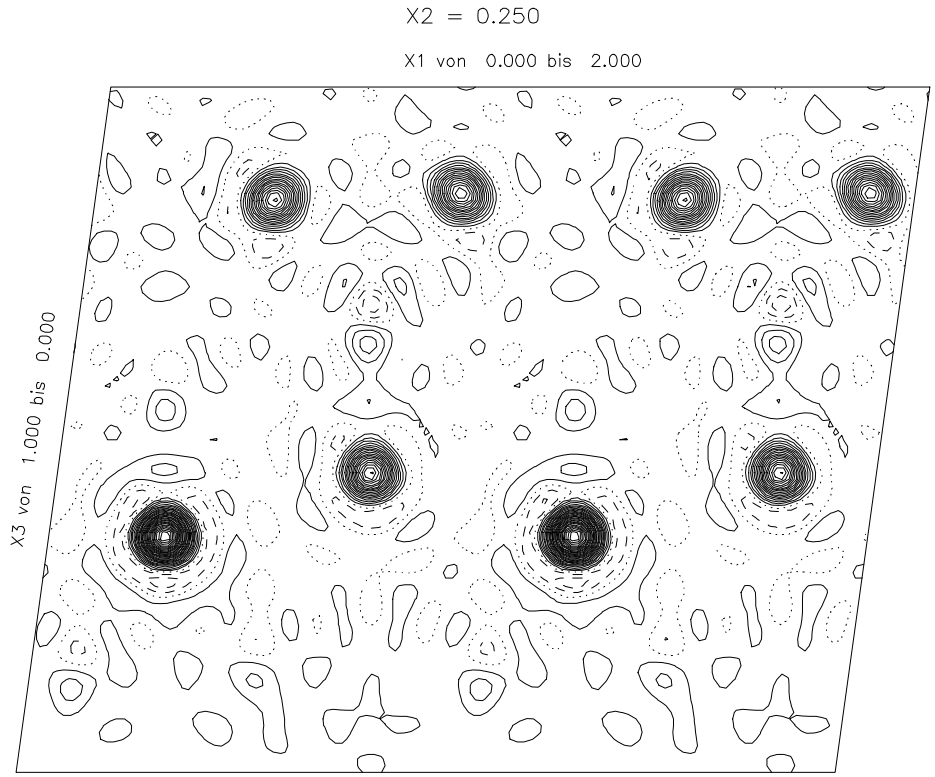


Abbildung 2.28 Elektronendichte von UTe_3,; Abstand der Linien: 8,0 Elektronen pro $Å^3$

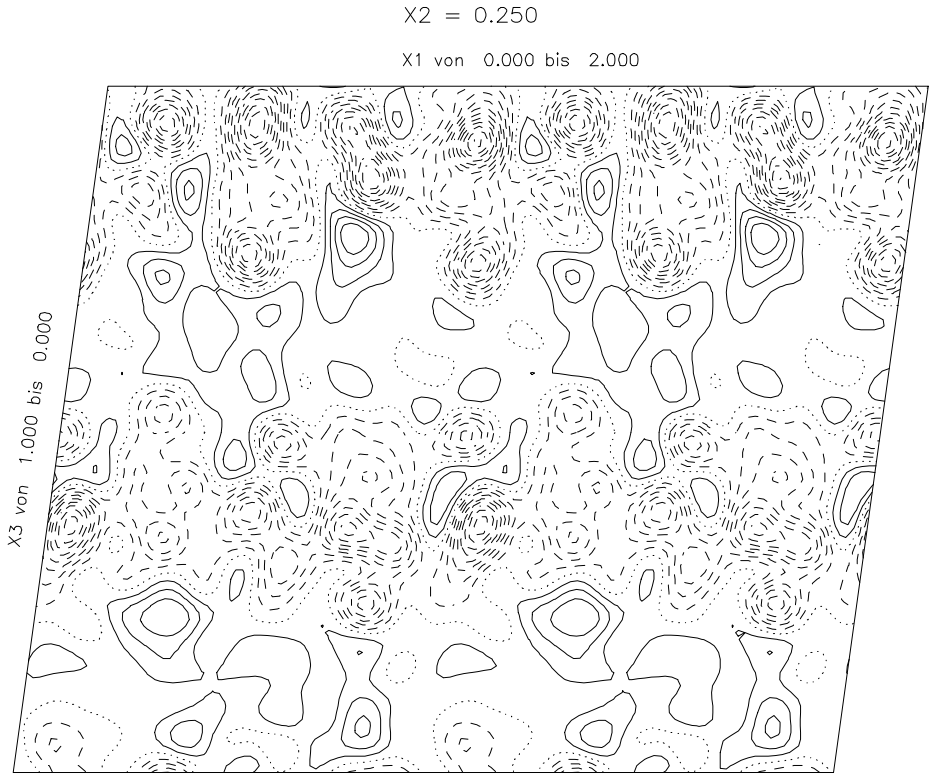


Abbildung 2.29 Differenzelektronendichte von UTe_3, Abstand der Linien: 1,3 Elektronen pro $Å^3$

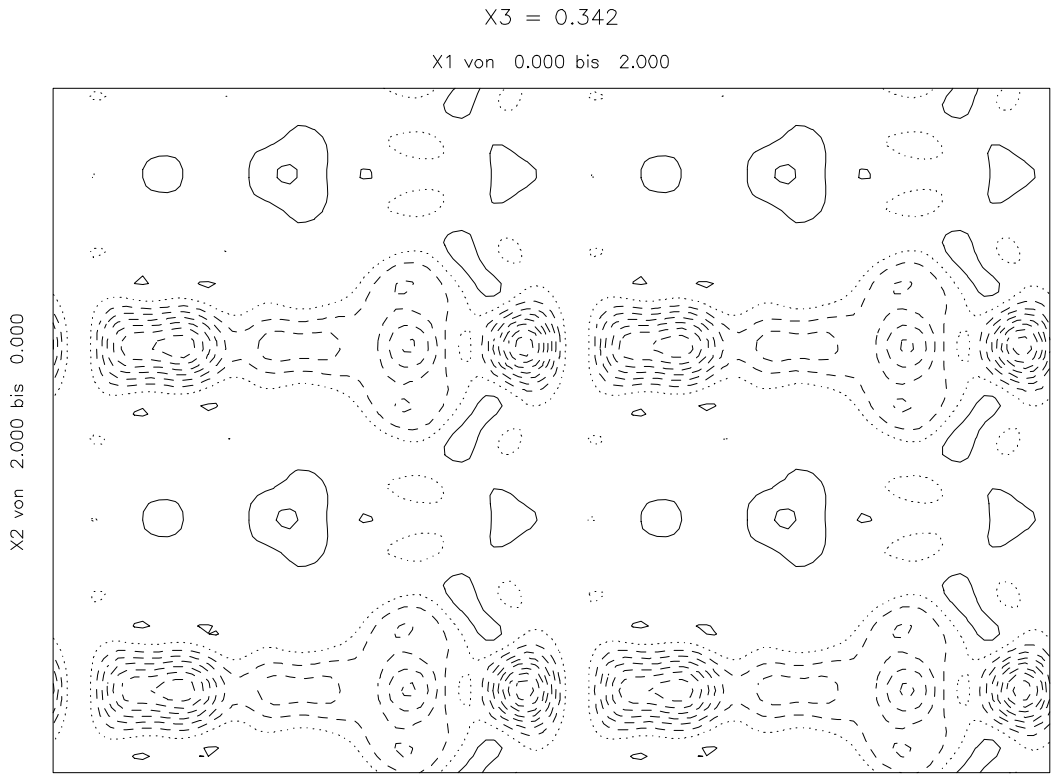


Abbildung 2.30 Differenzelektronendichte von UTe_3, Abstand der Linien: 1,3 Elektronen pro $Å^3$

Abschließend kann festgestellt werden, daß durch die Berechnung der Differenzelektronendichte bei US_3 Anomalien gefunden werden konnten, die auf das Vorliegen einer displaziven Modulation hindeuten. Durch Einführung von Uransplitlagen in das Strukturmodell konnte ein deutlicher Einfluß auf die Differenzdichte ausgeübt werden. Es kann daher angenommen werden, daß tatsächlich eine displazive Modulation der Uranatome in der a-c-Ebene vorliegt. Auffallend ist, daß bei beiden untersuchten Kristallen die genannten Anomalien auftreten, jedoch mit unterschiedlicher Topologie, obgleich nur Kristall 1 deutliche Überstrukturreflexe zeigt.

2.4.3 Behandlung der Überstrukturreflexe

Die Intensitätsstatistik der Reflexe des Kristalls 1 ist in Tab. 2.24 dargestellt. Hieraus ersieht man u.a., daß das Beugungsbild von den monoklinen Reflexen der Basisstruktur dominiert wird. Die 99 intensivsten Überstrukturreflexe sind im Anhang A.2.2 aufgelistet. Zur Trennung, Sortierung und Auslese der triklinen und monoklinen Reflexe diente das Programm MONTRI. Der Quelltext des FORTRAN77-Programms ist im Anhang zu Kap. 2 (A.2.3) abgedruckt.

Anhand einiger zufällig ausgewählter monokliner Reflexe, wurde die Matrix für die Transformation der Gitter bestimmt. Folgende Matrixoperation erlaubt die Transformation der Netzebenenindizes für die trikline Aufstellung $(h\ k\ l)_t$ in diejenigen für die monokline Aufstellung $(h\ k\ l)_m$:

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_t \cdot M = \begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_m \qquad \text{(Gl. 2.13)}$$

mit
$$M = \begin{pmatrix} \frac{7}{27} & \frac{2}{27} & \frac{20}{27} \\ \frac{4}{27} & \frac{5}{27} & -\frac{4}{27} \\ -\frac{1}{9} & \frac{1}{9} & \frac{1}{9} \end{pmatrix} = \frac{1}{27}\begin{pmatrix} 7 & 2 & 20 \\ 4 & 5 & -4 \\ -3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.14)}$$

Die inverse Matrix M^{-1} ermöglicht die umgekehrte Transformation:

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_m \cdot M^{-1} = \begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_t \qquad \text{(Gl. 2.15)}$$

Tabelle 2.24 Intensitätsstatistik der Reflexe des Kristalls 1

Gesamtzahl der Reflexe	59259
Zahl der Überstrukturreflexe (nur triklin indizierbar)	57045
Zahl der monoklinen Reflexe (Hauptreflexe)	2224
Zahl der Überstrukturreflexe mit $F_o > \sigma(F_o)$	9511
Zahl der Überstrukturreflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	1706
Zahl der Überstrukturreflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	228
Zahl der Überstrukturreflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	59
Zahl der monoklinen Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	2195

Überstrukturreflexe		**monokline Reflexe**	
F_o-Intervall	Reflexzahl	F_o-Intervall	Reflexzahl
> 100	0	>10000	0
50 - 100	2	1000 - 10000	604
20 - 50	10	100 - 1000	1225
10 - 20	25	50 - 100	130
5 -10	191	10 - 50	185
1 -5	13573	0 - 10	67
0 - 1	15419	< 0	3
< 0	27825		

Die Invertierung von M wurde nach der Cramerschen Regel durchgeführt:

$$M^{-1} = \frac{1}{\det M} \cdot \left((-1)^{i+j} \cdot \det M_{ij} \right)_{ji} \qquad \text{(Gl. 2.16)}$$

Hierbei ist $detM_{ij}$ die Streichungsdeterminante, die resultiert, wenn die Zeile i und die Spalte j der Matrix weggestrichen werden. Man erhält die inverse Matrix

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -4 \\ 0 & 3 & 4 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.17)}$$

Die Determinante der Transformationsmatrix gibt das Volumenverhältnis zwischen trikliner und monokliner Zelle an.

Das Ergebnis

$$\det \mathrm{M} = |\mathrm{M}| = \frac{1}{27} \qquad \text{(Gl. 2.18)}$$

impliziert, daß die trikline Zelle 27 mal größer ist als die monokline. Damit liegt bei Kristall 1 eine 27-fache Überstruktur vor.

Transformationen der Ortsvektoren [u v w] im direkten Gitter erfolgen nach den Gleichungen

$$\mathrm{M} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_m = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_t \qquad \text{(Gl. 2.19)}$$

und

$$\mathrm{M}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_t = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_m \qquad \text{(Gl. 2.20)}$$

2.4.4 Versuche einer konventionellen Strukturverfeinerung von US_3 im triklinen Kristallsystem

Da es sich um eine 27-fache Überstruktur handelt und im $ZrSe_3$-Strukturtyp die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle 2 ist, enthält die trikline Zelle 54 Formeleinheiten. Bei der Transformation der monoklinen Atomkoordinaten (s. Kap. 2.4.3) in trikline erhält man 216 Koordinatentripel, die alle der allgemeinen Punktlage (x y z) zuzuordnen sind (Tab. 2.25).

Die zwei möglichen Raumgruppen des triklinen Kristallsystems P1 und $P\bar{1}$ unterscheiden sich durch das Vorhandensein eines Inversionszentrums in $P\bar{1}$. Die Zahl der freien US_3-Atomparameter ist in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ halb so groß wie in der azentrischen P1. In jedem Fall ergibt sich eine sehr große Zahl freier Parameter, welche in einer konventionellen Strukturverfeinerung optimiert werden müßten (s. Tab. 2.26). Die Frage, ob die Struktur zentrosymmetrisch ist, bleibt zunächst ungeklärt.

Tabelle 2.25 Atomkoordinaten von US_3, transformiert ins trikline Kristallsystem; Die in der Raumgruppe $P2_1/m$ symmetrieäquivalenten Positionen $(x\ 1/4\ z)_m$ und $(-x\ 3/4\ z)_m$ ergeben bei der Transformation ins trikline System die inversionssymmetrischen Positionen (x y z) und (-x -y -z). Dargestellt sind die Positionen für P1. Auf je 27 Koordinatentripel folgen die 27 inversionssymmetrischen.

U1	0.02258	0.10207	0.73595	S 1	0.00239	0.00217	0.56087
U2	0.09666	0.28726	0.84706	S 2	0.07646	0.18735	0.67198
U3	0.83740	0.13911	0.95817	S 3	0.81720	0.03921	0.78310
U4	0.17073	0.47244	0.95817	S 4	0.15053	0.37254	0.78310
U5	0.20777	0.06503	0.51372	S 5	0.89127	0.22439	0.89421
U6	0.28184	0.25022	0.62484	S 6	0.22461	0.55772	0.89421
U7	0.35592	0.43540	0.73595	S 7	0.26165	0.15032	0.44976
U8	0.42999	0.62059	0.84706	S 8	0.33572	0.33550	0.56087
U9	0.50407	0.80577	0.95817	S 9	0.40979	0.52069	0.67198
U10	0.39295	0.02800	0.29150	S10	0.48387	0.70587	0.78310
U11	0.46703	0.21318	0.40261	S11	0.55794	0.89106	0.89421
U12	0.54110	0.39837	0.51372	S12	0.44683	0.11328	0.22754
U13	0.61518	0.58355	0.62484	S13	0.52090	0.29847	0.33865
U14	0.68925	0.76874	0.73595	S14	0.59498	0.48365	0.44976
U15	0.76333	0.95392	0.84706	S15	0.66905	0.66884	0.56087
U16	0.65221	0.17615	0.18039	S16	0.74313	0.85402	0.67198
U17	0.72629	0.36133	0.29150	S17	0.63202	0.07624	0.00532
U18	0.05962	0.69466	0.29150	S18	0.70609	0.26143	0.11643
U19	0.80036	0.54652	0.40261	S19	0.03942	0.59476	0.11643
U20	0.13370	0.87985	0.40261	S20	0.78016	0.44661	0.22754
U21	0.87444	0.73170	0.51372	S21	0.11350	0.77995	0.22754
U22	0.94851	0.91689	0.62484	S22	0.85424	0.63180	0.33865
U23	0.91147	0.32429	0.06928	S23	0.18757	0.96513	0.33865
U24	0.24481	0.65763	0.06928	S24	0.92831	0.81698	0.44976
U25	0.98555	0.50948	0.18039	S25	0.96535	0.40958	0.00532
U26	0.31888	0.84281	0.18039	S26	0.29868	0.74291	0.00532
U27	0.57814	0.99096	0.06928	S27	0.37276	0.92809	0.11643
U28	0.42187	0.00904	0.93072	S28	0.62724	0.07191	0.88357
U29	0.68113	0.15719	0.81961	S29	0.70132	0.25709	0.99468
U30	0.01446	0.49052	0.81961	S30	0.03465	0.59042	0.99468
U31	0.75520	0.34237	0.93072	S31	0.07169	0.18302	0.55024
U32	0.08854	0.67571	0.93072	S32	0.81243	0.03487	0.66135
U33	0.05150	0.08311	0.37516	S33	0.14576	0.36820	0.66135
U34	0.12557	0.26830	0.48628	S34	0.88650	0.22005	0.77246
U35	0.86631	0.12015	0.59739	S35	0.21984	0.55339	0.77246
U36	0.19965	0.45348	0.59739	S36	0.96058	0.40524	0.88357
U37	0.94039	0.30534	0.70850	S37	0.29391	0.73857	0.88357
U38	0.27372	0.63867	0.70850	S38	0.36798	0.92376	0.99468
U39	0.34780	0.82385	0.81961	S39	0.25687	0.14598	0.32802
U40	0.23668	0.04608	0.15294	S40	0.33095	0.33116	0.43913
U41	0.31076	0.23126	0.26405	S41	0.40502	0.51635	0.55024
U42	0.38483	0.41645	0.37516	S42	0.47910	0.70153	0.66135
U43	0.45891	0.60163	0.48628	S43	0.55317	0.88672	0.77246
U44	0.53298	0.78682	0.59739	S44	0.44206	0.10894	0.10579
U45	0.60705	0.97200	0.70850	S45	0.51613	0.29413	0.21690
U46	0.49594	0.19423	0.04183	S46	0.59021	0.47931	0.32802
U47	0.57002	0.37941	0.15294	S47	0.66428	0.66450	0.43913
U48	0.64409	0.56460	0.26405	S48	0.73835	0.84968	0.55024
U49	0.71817	0.74978	0.37516	S49	0.77539	0.44228	0.10579
U50	0.79224	0.93497	0.48628	S50	0.10873	0.77561	0.10579
U51	0.82928	0.52756	0.04183	S51	0.84947	0.62746	0.21690
U52	0.16261	0.86089	0.04183	S52	0.18280	0.96079	0.21690
U53	0.90335	0.71274	0.15294				
U54	0.97743	0.89793	0.26405				

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 2.25** Atomkoordinaten von US_3, transformiert ins trikline Kristallsystem

S53	0.92354	0.81265	0.32802
S54	0.99761	0.99783	0.43913
S55	0.36121	0.15090	0.94932
S56	0.54639	0.11386	0.72710
S57	0.62047	0.29905	0.83821
S58	0.69454	0.48423	0.94932
S59	0.02787	0.81757	0.94932
S60	0.73158	0.07683	0.50488
S61	0.06491	0.41016	0.50488
S62	0.80565	0.26201	0.61599
S63	0.13898	0.59535	0.61599
S64	0.87972	0.44720	0.72710
S65	0.21306	0.78053	0.72710
S66	0.95380	0.63238	0.83821
S67	0.28713	0.96572	0.83821
S68	0.10195	0.00275	0.06044
S69	0.17602	0.18794	0.17155
S70	0.91676	0.03979	0.28266
S71	0.25010	0.37312	0.28266
S72	0.99084	0.22497	0.39377
S73	0.32417	0.55831	0.39377
S74	0.39824	0.74349	0.50488
S75	0.47232	0.92868	0.61599
S76	0.43528	0.33609	0.06044
S77	0.50935	0.52127	0.17155
S78	0.58343	0.70646	0.28266
S79	0.65750	0.89164	0.39377
S80	0.76861	0.66942	0.06044
S81	0.84269	0.85460	0.17155
S82	0.15731	0.14540	0.82845
S83	0.23139	0.33058	0.93956
S84	0.34250	0.10836	0.60623
S85	0.41657	0.29354	0.71734
S86	0.49065	0.47873	0.82845
S87	0.56472	0.66391	0.93956
S88	0.52768	0.07132	0.38401
S89	0.60176	0.25651	0.49512
S90	0.67583	0.44169	0.60623
S91	0.00916	0.77503	0.60623
S92	0.74990	0.62688	0.71734
S93	0.08324	0.96021	0.71734
S94	0.82398	0.81206	0.82845
S95	0.89805	0.99725	0.93956
S96	0.71287	0.03428	0.16179
S97	0.04620	0.36762	0.16179
S98	0.78694	0.21947	0.27290
S99	0.12028	0.55280	0.27290
S100	0.86102	0.40465	0.38401
S101	0.19435	0.73799	0.38401
S102	0.93509	0.58984	0.49512
S103	0.26842	0.92317	0.49512
S104	0.97213	0.18243	0.05068
S105	0.30546	0.51577	0.05068
S106	0.37953	0.70095	0.16179
S107	0.45361	0.88614	0.27290
S108	0.63879	0.84910	0.05068
S109	0.15731	0.14540	0.82845
S110	0.23139	0.33058	0.93956
S111	0.34250	0.10836	0.60623
S112	0.41657	0.29354	0.71734
S113	0.49065	0.47873	0.82845
S114	0.56472	0.66391	0.93956
S115	0.52768	0.07132	0.38401
S116	0.60176	0.25651	0.49512
S117	0.67583	0.44169	0.60623
S118	0.00916	0.77503	0.60623
S119	0.74990	0.62688	0.71734
S120	0.08324	0.96021	0.71734
S121	0.82398	0.81206	0.82845
S122	0.89805	0.99725	0.93956
S123	0.71287	0.03428	0.16179
S124	0.04620	0.36762	0.16179
S125	0.78694	0.21947	0.27290
S126	0.12028	0.55280	0.27290
S127	0.86102	0.40465	0.38401
S128	0.19435	0.73799	0.38401
S129	0.93509	0.58984	0.49512
S130	0.26842	0.92317	0.49512
S131	0.97213	0.18243	0.05068
S132	0.30546	0.51577	0.05068
S133	0.37953	0.70095	0.16179
S134	0.45361	0.88614	0.27290
S135	0.63879	0.84910	0.05068
S136	0.15731	0.14540	0.82845
S137	0.23139	0.33058	0.93956
S138	0.34250	0.10836	0.60623
S139	0.41657	0.29354	0.71734
S140	0.49065	0.47873	0.82845
S141	0.56472	0.66391	0.93956
S142	0.52768	0.07132	0.38401
S143	0.60176	0.25651	0.49512
S144	0.67583	0.44169	0.60623
S145	0.00916	0.77503	0.60623
S146	0.74990	0.62688	0.71734
S147	0.08324	0.96021	0.71734
S148	0.82398	0.81206	0.82845
S149	0.89805	0.99725	0.93956
S150	0.71287	0.03428	0.16179
S151	0.04620	0.36762	0.16179
S152	0.78694	0.21947	0.27290
S153	0.12028	0.55280	0.27290
S154	0.86102	0.40465	0.38401
S155	0.19435	0.73799	0.38401
S156	0.93509	0.58984	0.49512
S157	0.26842	0.92317	0.49512
S158	0.97213	0.18243	0.05068
S159	0.30546	0.51577	0.05068
S160	0.37953	0.70095	0.16179
S161	0.45361	0.88614	0.27290
S162	0.63879	0.84910	0.05068

Tabelle 2.26 Zahl der freien Atomparameter bei konventioneller Strukturverfeinerung im triklinen Kristallsystem

	verfeinerte Parameter	Raumgruppe P1	Raumgruppe $P\bar{1}$
isotrope	nur Uranpositionen	216	108
Wärmebewegung	alle Atompositionen	864	432
anisotrope	nur Uranpositionen	486	243
Wärmebewegung	alle Atompositionen	1944	972

Die Versuche zur Strukturverfeinerung im triklinen Kristallsystem hatten keinen Erfolg. Auch wenn nur die Uranpositionen bei der Verfeinerung freigegeben wurden, erreichte man meist weder in der Raumgruppe P1 noch in $P\bar{1}$ Konvergenz. Durch Verwendung sehr hoher Dämpfungsfaktoren für die Variation aller freien Parameter und durch Restriktionen, wie z.B. Kopplung der isotropen thermischen Parameter konnte zwar eine stabile Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erzielt werden, doch die Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung waren stets sehr hoch ($R_1 > 0{,}25$). Weiterhin führten die neuen Atompositionen zu größeren Restelektronendichten als die ursprünglich als Startwerte vorgegebenen, durch Transformation des monoklinen Gitters erhaltenen Koordinaten. Insbesondere konnten starke Auslenkungen der Schwefelpositionen beobachtet werden, die nicht physikalisch sinnvoll erschienen (vgl. Kap. 2.4.6). Die starke Variation der Schwefelpositionen ist auf das geringere Streuvermögen des Schwefels im Vergleich zum Uran zurückzuführen und kann somit als Artefakt der Verfeinerung betrachtet werden.

2.4.5 Beschreibung des Beugungsbildes von Kristall 1 als das einer kommensurabel modulierten Struktur

Neben einer konventionellen Strukturverfeinerung im triklinen Kristallsystem ist es denkbar, Kristall 1 als modulierte Struktur zu behandeln.

Da die Satelliten im Beugungsbild von Kristall 1 zusammen mit den monoklinen Reflexen der Basisstruktur ein periodisches triklines Gitter bilden, handelt es sich bei den Satelliten um Überstrukturreflexe. Die Struktur selbst müßte dann als kommensurabel modulierte Struktur bezeichnet werden, wobei die Modulation die periodischen Abweichungen von der Basisstruktur beschreibt. Alle Reflexe lassen sich im triklinen Kristallsystem indizieren.

Die Beugungsmuster inkommensurabel modulierter Strukturen lassen sich nicht auf herkömmliche Weise indizieren. Neben den drei Millerschen Indizes h, k und l (= h_1, h_2 und h_3) benötigt man mindestens einen zusätzlichen Index h_4 und den zugehörigen reziproken Gittervektor $\mathbf{b}_4$. Allgemein gilt

$$\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 + h_4\mathbf{b}_4 + h_5\mathbf{b}_5 + h_6\mathbf{b}_6 \qquad \text{(Gl. 2.21).}$$

Die Indizes h_i (i = 1...6) sind ganze Zahlen.Wenn bei der Indizierung ein zusätzlicher Vektor $\mathbf{b}_4$ ausreicht, handelt es sich um eine eindimensional modulierte Struktur. Benötigt man n zusätzliche Vektoren, so spricht man von n-dimensionaler Modulation.

Die Vektoren $\mathbf{b}_{i>3}$ sind linear unabhängig und definieren ein (i-3)-dimensionales reziprokes Gitter. Sie erscheinen nichtsdestoweniger im dreidimensionalen reziproken Raum und sind folglich als Linearkombination der drei linear unabhängigen Gittervektoren $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ und $\mathbf{b}_3$ des reziproken Basisgitters darstellbar. Für eine eindimensional modulierte Struktur gilt beispielsweise

$$\mathbf{b}_4 = k_{4,1}\mathbf{b}_1 + k_{4,2}\mathbf{b}_2 + k_{4,3}\mathbf{b}_3 \qquad \text{(Gl. 2.22).}$$

Für das Vorliegen einer inkommensurablen Struktur besteht nun folgende Bedingung: Mindestens eine der Zahlen $k_{i,j}$ (j = 1, 2, 3) muß irrational sein. Physikalisch bedeutet dies, daß mindestens eines der $k_{i,j}$ eine kontinuierliche Abhängigkeit von einer Zustandsgröße, wie z.B. der Temperatur besitzen muß. Dies ist letztlich auch der Beweis, daß die Struktur tatsächlich inkom-

mensurabel (damit also aperiodisch) und nicht kommensurabel ist[7].

Wenn alle k_i rational sind, liegt eine kommensurabel modulierte Struktur, d.h. eine Überstruktur, vor, deren Beugungsmuster (wie im Fall US_3) auch mit drei Gittervektoren und den zugehörigen Millerschen Indizes beschreibbar ist.

Die Vektoren $\mathbf{b}_{i>3}$ mit den Koeffizienten $k_{i,j}$ bezüglich der Basis $\mathbf{b}_{i\le 3}$ werden als Modulationsvektoren bezeichnet. Zur Bestimmung der Modulationsvektoren von US_3 muß die Gleichung

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_t \cdot M = \begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_m \qquad \text{(Gl. 2.23)}$$

für $\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_t = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}_t,\ \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}_t$ und $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_t$

gelöst werden. Man erhält als Modulationsvektoren die folgenden Ortsvektoren[8] $(h\ k\ l)_m$ im monoklinen reziproken Gitter:

$$\mathbf{b}_4 = \frac{1}{27}\begin{pmatrix} 7 & 2 & 20 \end{pmatrix}_m = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}_t \cdot M \qquad \text{(Gl. 2.24)}$$

$$\mathbf{b}_5 = \frac{1}{27}\begin{pmatrix} 4 & 5 & -4 \end{pmatrix}_m = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}_t \cdot M \qquad \text{(Gl. 2.25)}$$

$$\mathbf{b}_6 = \frac{1}{27}\begin{pmatrix} -3 & 3 & 3 \end{pmatrix}_m = \frac{1}{9}\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}_m = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_t \cdot M \qquad \text{(Gl. 2.26)}$$

Mit den Indizes h_i (i = 1,...,6) kann nun jedem Reflex von Kristall 1 ein Ortsvektor **h** zugewiesen werden:

---

[7] Im Fall einer inkommensurabel modulierten Struktur ist mindestens einer der Koeffizienten irrational. Dies entspricht der Aussage, daß die Satelliten im Beugungsbild einer inkommensurablen Struktur nicht auf den Punkten eines Gitters liegen (Ein Gitter ist als periodisch definiert). Es handelt sich also nicht um eine Überstruktur, sondern um eine aperiodische Struktur mit periodischen Abweichungen bezüglich einer periodischen Basisstruktur. Es liegt ein aperiodischer Kristall vor. Zur Gruppe der aperiodischen Kristalle gehören neben inkommensurabel modulierten Strukturen die Quasikristalle und Kompositkristalle, wenn diese inkommensurable Verwachsungen unterschiedlicher Kristalle darstellen. US_3 gehört nicht zur Gruppe der aperiodischen Kristalle.

[8] Genaugenommen handelt es sich bei Vektoren mit nichtganzzahligen (h k l)-Tripeln um Zwischengittervektoren, da das reziproke Gitter keine Struktur besitzt.

$$\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 + h_4\mathbf{b}_4 + h_5\mathbf{b}_5 + h_6\mathbf{b}_6 \qquad \text{(Gl. 2.27)}$$

Hierbei gilt

$$h_1 = h_m, \qquad h_2 = k_m, \qquad h_3 = l_m$$
$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}^*_m, \qquad \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}^*_m, \qquad \mathbf{b}_3 = \mathbf{c}^*_m.$$

Diese Darstellung entspricht einer dreidimensional modulierten Struktur. Durch geometrische Betrachtungen und algebraische Umformungen kann die Beschreibung jedoch vereinfacht werden. Im Folgenden wird sich zeigen, daß das Beugungsbild von Kristall 1 wie das einer als zweidimensional und sogar einer eindimensional modulierten Struktur beschrieben werden kann. Beide Beschreibungen werden erläutert, da im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden konnte, welche der beiden Möglichkeiten die zur weitergehenden Strukturanalyse geeignetere ist.

2.4.5.1 Das Beugungsbild einer zweidimensional modulierten Struktur

Aus Abbildung 2.31 lassen sich folgende geometrische Beziehungen zwischen monoklinen (Index m) und triklinen (Index t) reziproken Gittervektoren entnehmen:

$$\mathbf{a}^*_m - \mathbf{c}^*_m = 3\mathbf{b}^*_t - 5\mathbf{c}^*_t \qquad \text{(Gl. 2.28)}$$
$$\mathbf{b}^*_m = 3\mathbf{b}^*_t + 4\mathbf{c}^*_t \qquad \text{(Gl. 2.29)}$$

Transformiert man das monokline Gitter, so daß gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{b}'_1 &= \mathbf{a}^*_m - \mathbf{c}^*_m \\ \mathbf{b}'_2 &= \mathbf{b}^*_m \\ \mathbf{b}'_3 &= \mathbf{c}^*_m, \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 2.30)}$$

dann besitzen alle monoklinen Reflexe in der Schicht $(0\ k\ l)_t$ die Indizierung

$$\mathbf{h}'_m = \begin{pmatrix} h & k & 0 \end{pmatrix}'_m \qquad \text{(Gl. 2.31).}$$

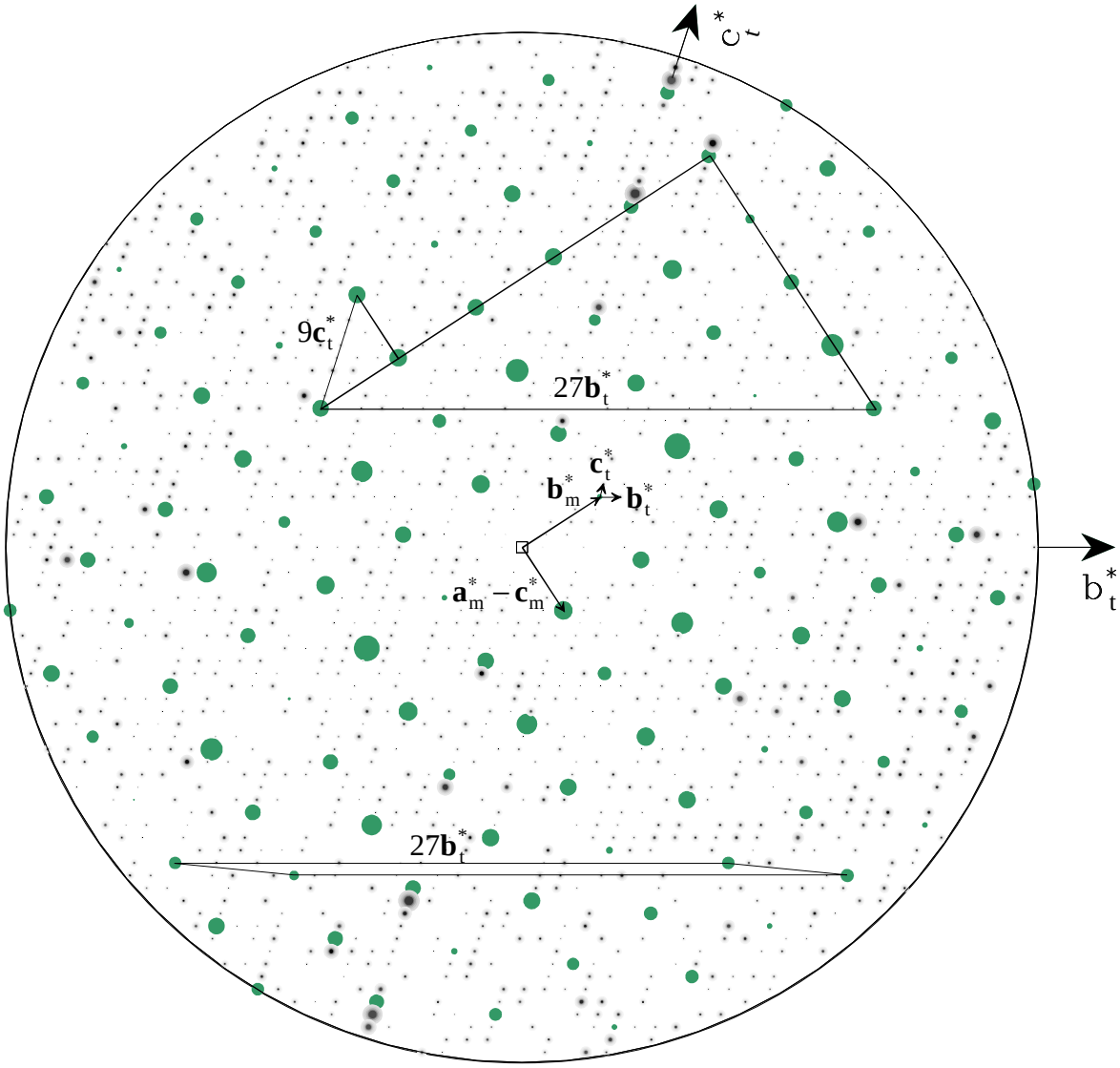


Abbildung 2.31 Simulierte Buerger-Präzessionsaufnahme der nullten Schicht des triklinen Gitters; $(0\ k\ l)_t$-Reflexe, Monokline Reflexe sind grün markiert.

Diffraktometerdaten: P4, Siemens; Zur Berechnung des Präzessionsdiagramms diente das Programm MITTELN [55]

Beim Basiswechsel $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3 \rightarrow \mathbf{b}_1', \mathbf{b}_2', \mathbf{b}_3'$ nach Gl. 2.30 transformieren die Millerschen Indizes gemäß

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_m \cdot A = \begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_m' \qquad \text{(Gl. 2.32)}$$

mit $$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.33).}^{9}$$

Es genügen nun zwei Modulationsvektoren, um jeden Reflex in der Ebene $(0\ k\ l)_t$ zu benennen. Mit Hilfe von Abb. 2.31 lassen sich folgende Zusammenhänge nachvollziehen[10]:

$$27\mathbf{b}_t^* = 5\mathbf{b}_m^* + 4\left(\mathbf{a}_m^* - \mathbf{c}_m^*\right) = 5\mathbf{b}_2' + 4\mathbf{b}_1'$$

$$\mathbf{b}_4' = \mathbf{b}_t^* = \begin{pmatrix} \frac{4}{27} & \frac{5}{27} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1' & \mathbf{b}_2' & \mathbf{b}_3' \end{pmatrix} = \frac{1}{27}\begin{pmatrix} 4 & 5 & 0 \end{pmatrix}_m' \qquad \text{(Gl. 2.34)}$$

$$9\mathbf{c}_t^* = \mathbf{b}_m^* + \mathbf{c}_m^* - \mathbf{a}_m^* = \mathbf{b}_2' - \mathbf{b}_1'$$

$$\mathbf{b}_5' = \mathbf{c}_t^* = \begin{pmatrix} -\frac{1}{9} & \frac{1}{9} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1' & \mathbf{b}_2' & \mathbf{b}_3' \end{pmatrix} = \frac{1}{9}\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}_m' \qquad \text{(Gl. 2.35).}$$

Der Abstand der Netzebenen in der Netzebenenschar $[1\ 0\ 0]_t$ des reziproken triklinen Gitters entspricht dem Gitterparameter a_t des direkten Gitters (reziproker d-Wert). Es ist trivial, daß keine triklinen Reflexe zwischen aufeinanderfolgenden triklinen Schichten auftreten können. Gleiches gilt hier jedoch auch für die monoklinen Reflexe der Basisstruktur, da diese auch zum triklinen Gitter gehören. Folgende Betrachtung liefert einen zusätzlichen Beweis dieses Sachverhalts: Die monokline Zonenachse der in Abb. 2.31 dargestellten Schicht steht senkrecht auf den Vektoren $(1\ 0\ \bar{1})_m$ und $(0\ 1\ 0)_m$ (ursprüngliche Aufstellung) und wurde zu $[\bar{1}\ 0\ \bar{1}]_m$ bestimmt. Die Länge des Ortsvektors $[\bar{1}\ 0\ \bar{1}]_m$ im direkten Gitter gibt also den Abstand der zur Zone $[\bar{1}\ 0\ \bar{1}]_m$ gehörenden Schichten des monoklinen reziproken Gitters an. Durch Transformation des Vektors $[\bar{1}\ 0\ \bar{1}]_m$ in die trikline Aufstellung er-

---

[9] Die Parameter des durch die Transformation erhaltenen neuen direkten monoklinen Gitters sind a' = 537,3 pm, b' = 395,9 pm, c' = 993,0 pm, β' = 64,73 °. Da det A = 1 stimmt das Elementarzellvolumen mit dem der ursprünglichen Zelle überein: $V = 191{,}0 \cdot 10^6$ pm^3.

[10] Durch analoge geometrische Betrachtungen des reziproken Gitters bzw. durch Anwendung von Gl. 2.15 ergibt sich weiterhin der Zusammenhang $\mathbf{c}_m^* = \mathbf{a}_t^* - \mathbf{b}_t^* + \mathbf{c}_t^*$, der für die weiteren Beschreibungen jedoch kaum Bedeutung hat.

kennt man, daß die Abstände der reziproken Netzebenenscharen $[1\ 0\ 0]_t$ und $[-1\ 0\ -1]_m$ übereinstimmen[11]:

$$\mathrm{M}\cdot\begin{pmatrix}-1\\0\\-1\end{pmatrix}_m=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}_t=\mathbf{a}_t \qquad \text{(Gl. 2.36).}$$

Neben den drei monoklinen reziproken Gittervektoren genügen also die zwei in den Gleichungen 2.34 und 2.35 definierten Modulationsvektoren zur Beschreibung des gesamten reziproken Gitters von Kristall 1:

$$\mathbf{h}=\mathrm{h}_1'\mathbf{b}_1'+\mathrm{h}_2'\mathbf{b}_2'+\mathrm{h}_3'\mathbf{b}_3'+\mathrm{h}_4'\mathbf{b}_4'+\mathrm{h}_5\mathbf{b}_5' \qquad \text{(Gl. 2.37).}$$

Zur Umindizierung der triklinen Indizes in die Quintupel $(\mathrm{h}_1\ \mathrm{h}_2\ \mathrm{h}_3\ \mathrm{h}_4\ \mathrm{h}_5)'$ müssen die Matrixoperationen

$$\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_t\cdot\mathrm{M}=\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_m \qquad \text{(Gl. 2.13)}$$

und

$$\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_m\cdot\mathrm{A}=\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_m' \qquad \text{(Gl. 2.32)}$$

nacheinander ausgeführt werden. Nach dem Assoziativgesetz ist

$$\left[\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_t\cdot\mathrm{M}\right]\cdot\mathrm{A}=\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_t\cdot\left[\mathrm{M}\cdot\mathrm{A}\right]=\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_m' \qquad \text{(Gl. 2.38).}$$

Die Matrix [M·A] wurde zu

$$\left[\mathrm{M}\cdot\mathrm{A}\right]=\mathrm{B}=\frac{1}{27}\cdot\begin{pmatrix}7 & 2 & 27\\4 & 5 & 0\\-3 & 3 & 0\end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.39)}$$

bestimmt. Durch die Transformation

$$\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_t\cdot\mathrm{B}=\begin{pmatrix}\mathrm{h} & \mathrm{k} & \mathrm{l}\end{pmatrix}_m' \qquad \text{(Gl. 2.40)}$$

[11] Die Schichten $(0\ \mathrm{k}\ \mathrm{l})_t$ und $(1\ \mathrm{k}\ \mathrm{l})_t$ gehören zur Netzebenenschar $[1\ 0\ 0]_t$ des triklinen reziproken Gitters und besitzen die Zonenachse $[1\ 0\ 0]_t$. Diese ist identisch mit der monoklinen Zonenachse $[-1\ 0\ -1]_m$.

gelangt man zu rationalen Indizes h', k', l' des monoklinen Gitters. (Der Index l' ist jedoch stets ganzzahlig.) Nur der ganzzahlige Anteil der erhaltenen Zahlen entspricht den ersten drei Indizes h_1, h_2 und h_3 der Quintupel $(h_1\ h_2\ h_3\ h_4\ h_5)'$:

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}'_m = \begin{pmatrix} h_1 + R_1 & h_2 + R_2 & h_3 \end{pmatrix}'_m \qquad \text{(Gl. 2.41).}$$

Die Reste R_1 und R_2 müssen durch Multiplikation mit der inversen Matrix B^{-1} wieder zu Koeffizienten der Modulationsvektoren $\mathbf{b}_4$ und $\mathbf{b}_5$ rücktransformiert werden:

$$\begin{pmatrix} R_1 & R_2 & 0 \end{pmatrix}'_m \cdot B^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & h_4 & h_5 \end{pmatrix}' \qquad \text{(Gl. 2.42)}$$

mit

$$B^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 3 & -5 \\ 0 & 3 & 4 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.43).}$$

Zur Vereinfachung wird durch Streichung der ersten Spalte und der dritten Zeile die reduzierte Matrix

$$B_r^{-1} = \begin{pmatrix} 3 & -5 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.44)}$$

definiert und äquivalent zu Gl. 2.42 die Rücktransformation in $\Re^2$ durchgeführt:

$$\begin{pmatrix} R_1 & R_2 \end{pmatrix}'_m \cdot B_r^{-1} = \begin{pmatrix} h_4 & h_5 \end{pmatrix}' \qquad \text{(Gl. 2.45).}$$

Faßt man die Gleichungen 2.35 bis 2.40 zusammen, so erhält man einen Algorithmus für die Umindizierung der triklinen Indextripel in Indexquintupel für die Beschreibung des Beugungsbildes als das einer zweidimensional modulierten Struktur.

Als Beispiel sei die Umindizierung des triklinen Reflexes $(1\ -6\ -2)_t$ aufgeführt:

$$\begin{pmatrix} 1 & -6 & -2 \end{pmatrix}_t \cdot B = \begin{pmatrix} -\frac{11}{27} & -\frac{34}{27} & \frac{27}{27} \end{pmatrix}'_m = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{11}{27} & -1-\frac{7}{27} & 1 \end{pmatrix}'_m$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} R_1 & R_2 \end{pmatrix}'_m = \begin{pmatrix} -\frac{11}{27} & -\frac{7}{27} \end{pmatrix}'_m, \qquad \begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}'$$

$$\begin{pmatrix} -\frac{11}{27} & -\frac{7}{27} \end{pmatrix}'_m \cdot B_r^{-1} = \begin{pmatrix} -2 & 1 \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} h_4 & h_5 \end{pmatrix}'$$

$$\begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 & h_4 & h_5 \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix}'$$

Der Algorithmus wurde in dem FORTRAN-Programm MONTRIMOD codiert, mit dessen Hilfe die Umindizierung des gesamten Datensatzes erfolgte. Der F77-Quelltext ist im Anhang zu Kap. 2 (A.2.3) angegeben. In A.2.2 sind die 99 intensivsten Überstrukturreflexe mit der Indizierung $(h_1\ h_2\ h_3\ h_4\ h_5)'$ aufgelistet.

2.4.5.2 Das Beugungsbild einer eindimensional modulierten Struktur

Eine weitere Vereinfachung ist durch folgende Transformation möglich:

$$\begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}_m \cdot C = \begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix}''_m \qquad \text{(Gl. 2.46)}$$

mit

$$C = \begin{pmatrix} 5 & -1 & 1 \\ -4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.47)}^{12}.$$

Die Vektoren des neuen reziproken monoklinen Gitters sind dann

$$\mathbf{b}''_1 = \mathbf{a}^*_m + \mathbf{b}^*_m - \mathbf{c}^*_m \qquad \text{(Gl. 2.48)}$$

[12] Durch die Transformation Gl. 2.46 wird die Indizierung und damit die Metrik des monoklinen Basisgitters triklin. Die Parameter des neu erhaltenen direkten monoklinen Gitters in dieser triklinen Aufstellung sind $a'' = 3117{,}5$ pm, $b'' = 667{,}2$ pm, $c'' = 992{,}9$ pm, $\alpha'' = 110{,}09$ °, $\beta'' = 68{,}43$ ° und $\gamma'' = 174{,}13$ °. Da $\det C = 1$ stimmt das Elementarzellvolumen mit dem der ursprünglichen Zelle überein: $V = 191{,}0 \cdot 10^6$ pm^3.

$$\mathbf{b}_2'' = 4\mathbf{a}_m^* + 5\mathbf{b}_m^* - 4\mathbf{c}_m^*$$
$$\mathbf{b}_3'' = \mathbf{c}_m^*,$$

An Abb. 2.31 kann man nachvollziehen, daß jetzt jeder Reflex folgendermaßen indizierbar ist:

$$\mathbf{h} = h_1''\mathbf{b}_1'' + h_2''\mathbf{b}_2'' + h_3''\mathbf{b}_3'' + h_4''\mathbf{b}_4'' \qquad \text{(Gl. 2.49)}$$

mit dem Modulationsvektor

$$\mathbf{b}_4'' = \mathbf{b}_t^* = \frac{1}{27}\left(4\mathbf{a}_m^* + 5\mathbf{b}_m^* - 4\mathbf{c}_m^*\right) = \frac{1}{27}\mathbf{b}_2'' \qquad \text{(Gl. 2.50).}$$

Die Umindizierung erfolgt analog zu dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Algorithmus:

Vom triklinen zum neuen monoklinen Gitter gelangt man durch die Matrixoperation

$$\left(h \quad k \quad l\right)_t \cdot \left[M \cdot C\right] = \left(h \quad k \quad l\right)_m'' \qquad \text{(Gl. 2.51).}$$

Die Matrix [M·C] wurde zu

$$\left[M \cdot C\right] = D = \frac{1}{27}\begin{pmatrix} 27 & -5 & 27 \\ 0 & 1 & 0 \\ -27 & 6 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.52)}$$

bestimmt. Durch Inversion nach der Cramerschen Regel erhält man

$$D^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 6 & -1 \\ 0 & 27 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 2.53).}$$

Multiplikation eines triklinen Gittervektors mit der Matrix D,

$$\left(h \quad k \quad l\right)_t \cdot D = \left(h_1'' \quad h_2'' + R \quad h_3''\right)_m \qquad \text{(Gl. 2.54),}$$

führt zu den ersten drei ganzzahligen Indizes h_j" und dem rationalen Rest R, welcher, multipliziert mit 27 (aus D^{-1}) den vierten Index liefert:

$$27 \cdot R = h_4'' \qquad \text{(Gl. 2.55).}$$

Somit liegt eine Beschreibung des Beugungsbildes von Kristall 1 als das einer eindimensional modulierten Struktur vor.

Der Algorithmus wurde in dem FORTRAN-Programm 4DIM codiert, mit dessen Hilfe auch hier die Umindizierung des gesamten Datensatzes erfolgte. Der F77-Quelltext ist im Anhang zu Kap. 2 (A.2.3) angegeben. In A.2.2 findet man eine Liste der intensivsten Überstrukturreflexe mit der Indizierung $(h_1\ h_2\ h_3\ h_4)$".

2.4.6 Gründe für die Überstruktur

Zur Verfeinerung von modulierten Strukturen sind Programmsysteme, wie z.B. REMOS [94] oder JANA [95] entwickelt worden. Neben der Beschreibung des reziproken Gitters, die für US_3 (Kristall 1) in den vorangegangenen Kapiteln enthalten ist, ist auch die Kenntnis der Symmetrie im höherdimensionalen Raum erforderlich. Anhand systematischer Auslöschungen der Satellitenreflexe wird die Raumgruppe (Superspace group) bestimmt. Auf die Systematik der Superspace groups und deren Nomenklatur kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Empfehlenswerte Darstellungen zu diesem Thema findet man in den am Ende des Literaturverzeichnisses aufgeführten Publikationen.

Im Beugungsbild von Kristall 1 konnten keine systematischen Auslöschungen gefunden werden, die eine Veränderung der Symmetrie im Vergleich zur konventionellen dreidimensionalen Beschreibung bewirkten. Daher besteht kein Vorteil zu einer konventionellen Strukturverfeinerung. Aus diesem Grund wurde die Kristallstruktur nicht als modulierte Struktur verfeinert. Die genauen Abweichungen der Atompositionen in Kristall 1 in bezug auf die monokline Basisstruktur im $ZrSe_3$-Typ (Raumgruppe $P2_1/m$) konnten nicht ermittelt werden. Anhand verschiedener Untersuchungen können jedoch Vermutungen über diese Abweichungen angestellt werden.

Die Ursache für die Modulation könnte der in der Reihe UTe_3-USe_3-US_3 immer kürzer werdende U-U-Abstand sein. Die Uranionen befinden sich in zweifach überkappten trigonalen Chalkogenid-Prismen, welche über die Dreieckflächen zu Strängen längs der monoklinen b-Achse verknüpft sind. Dadurch liegen in den Prismensträngen lineare äquidistante Uranketten vor, welche in US_3 möglicherweise leicht verzerrt sind.

Die Verzerrung könnte durch eine Auslenkung der Uranposition in der monoklinen a-c-Ebene aufgrund der elektrostatischen Repulsion der hochgeladenen Kationen zustandekommen, wodurch die Linearität der Uranketten verlorenginge. Indizien für eine displazive Modulation der Uranatome ergaben sich bereits aus den Differenzfouriersynthesen der Elektronendichte. (vgl. Kap. 2.4.2.1.2 und 2.4.2.1.3). Ein Hinweis dafür, daß die Uranionen sich in US_3 behindern, ist die Tatsache, daß die kürzesten U-U-Abstände im Vergleich zu den analogen Zr-Zr-Abständen in den Zirkontrichalkogeniden in der Reihe MTe_3-MSe_3-MS_3 (M = U, Zr) weniger stark sinken. Dies zeigt sich in einer Auftragung des relativen Gitterparameters b (dieser entspricht dem M-M-Abstand) gegen den Radius des Chalkogenid-Ions (s. Abb. 2.32). Die Unterschiede sind möglicherweise auf den größeren U^{4+}-Radius im Vergleich zum Zr^{4+}-Radius ($r(U^{4+})_{KZ=8}$ = 100 pm und $r(Zr^{4+})_{KZ=8}$ = 84 pm) [20] und auf das Vorhandensein von 5f-Elektronen beim Uran zurückzuführen.

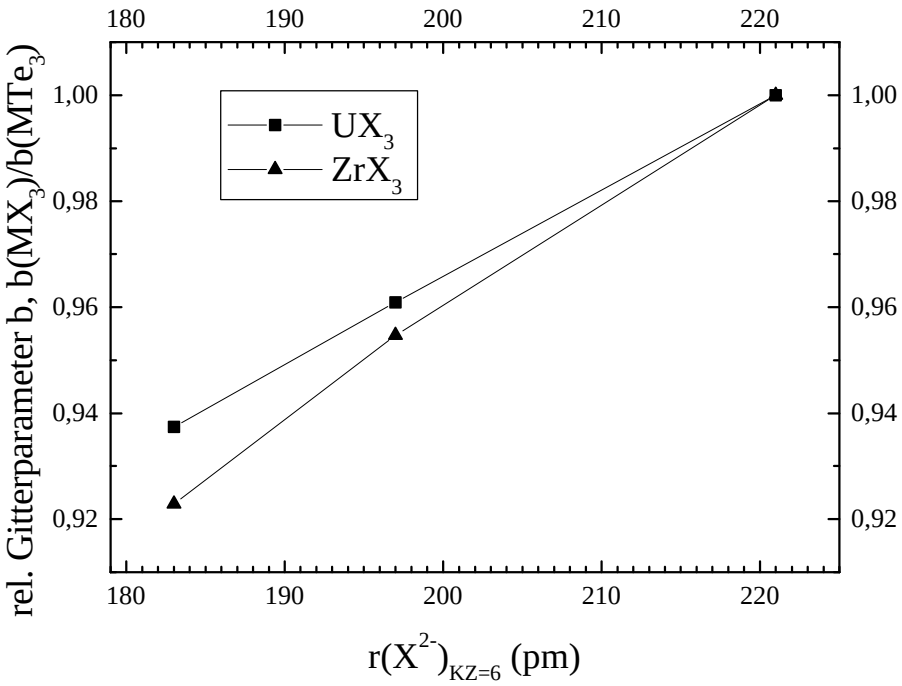


Abbildung 2.32 Der relative Gitterparameter b der Uran- und Zirkontrichalkogenide MX_3 in Abhängigkeit vom Radius der Chalkogenidionen X^{2-} (Quellen: ZrX_3: [93], UTe_3: [68], USe_3: [87], US_3: diese Arbeit, $r(X^{2-})_{KZ=6}$: [20])

Durch Fehlstellen in der Uran-Partialstruktur ist auch eine Besetzungsmodulation möglich, die sich in einer Änderung der chemischen Zusammensetzung und in der Dichte zeigen müßte. Abweichungen von der berechneten Dichte für die Zusammensetzung, die der Formel US_3 entspricht, konnten jedoch experimentell nicht beobachtet werden (s. Tab. 2.17 in Kap. 2.4.2).

Eine andere Möglichkeit besteht in der Ausbildung einer Ladungsdichtewelle (Peierls-Verzerrung), welche eine Alternanz der Abstände in den Uranketten herbeiführen würde. Vorraussetzung für die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle ist eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung in einem metallisch leitenden Festkörper. In US_3 würde man jedoch aufgrund der Schwefel-Partialstruktur einen Halbleiter vermuten, zumal auch das isostrukturelle UTe_3 erwiesenermaßen halbleitend ist [96]. Bandstrukturrechnungen (LMTO-Methode) ergaben für US_3, im Gegensatz zu UTe_3, jedoch einen Gesamtspin der 5f-Elektronen von Null [96]. Dies deutet auf Itineranz der 5f-Elektronen, also auf metallische Leitfähigkeit hin (s. Kap. 2.4.6.3.3). US_3 könnte, diesen Rechnungen zufolge, auch metallisch sein bzw. einen Metall-Halbleiter-Übergang zeigen.

Um der Frage nachzugehen, ob US_3 metallisch leitend oder halbleitend ist, wurde die elektrische Leitfähigkeit von US_3 in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (Kap. 2.4.6.1). Ergänzend wurden Messungen der Fundamentalabsorption von US_3 und USe_3 als weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Bandlücke durchgeführt (Kap. 2.4.6.2).

Die Tendenz zur Ausbildung einer Überstruktur beim US_3, die bei USe_3 und UTe_3 nicht beobachtet wurde, könnte sich in unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften wiederspiegeln. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von US_3 und USe_3 in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglichen, zusammen mit Literaturdaten über frühere Experimente an UTe_3 [96], einen Vergleich der Urantrichalkogenide im $ZrSe_3$-Strukturtyp (Kap. 2.4.6.3).

2.4.6.1 Leitfähigkeitsmessungen an US_3

2.4.6.1.1 Experimentelles

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart nach der Vierpunkttechnik durchgeführt. Die Probe bestand in einem US_3-Kristallplättchen von 12 mm Länge, 3 mm Breite und 0,4 mm Dicke, welches über eine chemische Transportreaktion hergestellt worden war (Details zur Synthese finden sich in Kap. 2.2). Die Bestimmung der Leitfähigkeit konnte nur in der Plättchenebene erfolgen, welche senkrecht zur monoklinen c*-Achse, also in der a-b-Ebene liegt. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Leitfähigkeit von US_3 in verschiedenen Richtungen unterschiedlich ist. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 6 K bis 440 K. Bei Temperaturen unter 200 K war die Leitfähigkeit jedoch so gering, daß sie nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnte. Die betreffenden Werte werden hier nicht aufgeführt.

Die elektrische Kontaktierung geschah mit Leitsilberkleber in einer Argon-Handschuhbox. Zum Abkühlen des Kristalls diente ein Durchflußkryostat der Firma CryoVac. Die Widerstandsbestimmung erfolgte bei konstantem Strom (I = 100 mA) durch Messung der an der Probe abfallenden Spannung für beide Stromrichtungen und anschließende Mittelung der erhaltenen Widerstandswerte. Dadurch wurden mögliche Fehler eliminiert, die durch Thermospannungen an den Kontakten auftreten können. Als Stromquelle wurde eine programmierbare Präzisionsstromquelle (Modell 224) der Firma Keithley eingesetzt. Die Spannungsmessung erfolgte mit einem Nanovoltmeter (Modell 182) der Firma Keithley.

2.4.6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zeigt die Charakteristik eines halbleitenden Festkörpers (Abb. 2.33, 2.34). Nach der Arrhenius-Beziehung

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{1}{2en\mu} \cdot \exp\frac{E_g}{2k_B T} \qquad \text{(Gl. 2.56)}$$

läßt sich die Energielücke E_g zwischen Valenz- und Leitungsband aus der Steigung der Geraden

$$\ln\rho = -\ln(2en\mu) + \frac{E_g}{2k_B} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{(Gl. 2.57)}$$

durch eine Auftragung von $\ln\rho$ gegen 1/T bestimmen, wenn der Term $\ln(2en\mu)$ als temperaturunabhängig betrachtet wird. Die Größen σ, ρ, n, μ, e und k_B haben folgende Bedeutung:

σ	spezifische Leitfähigkeit
ρ	spezifischer Widerstand
n	Anzahl der Leitungselektronen
μ	Beweglichkeit der Leitungselektronen
$e = 1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ C	Elementarladung
$k_B = 1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ J/K	Boltzmann-Konstante.

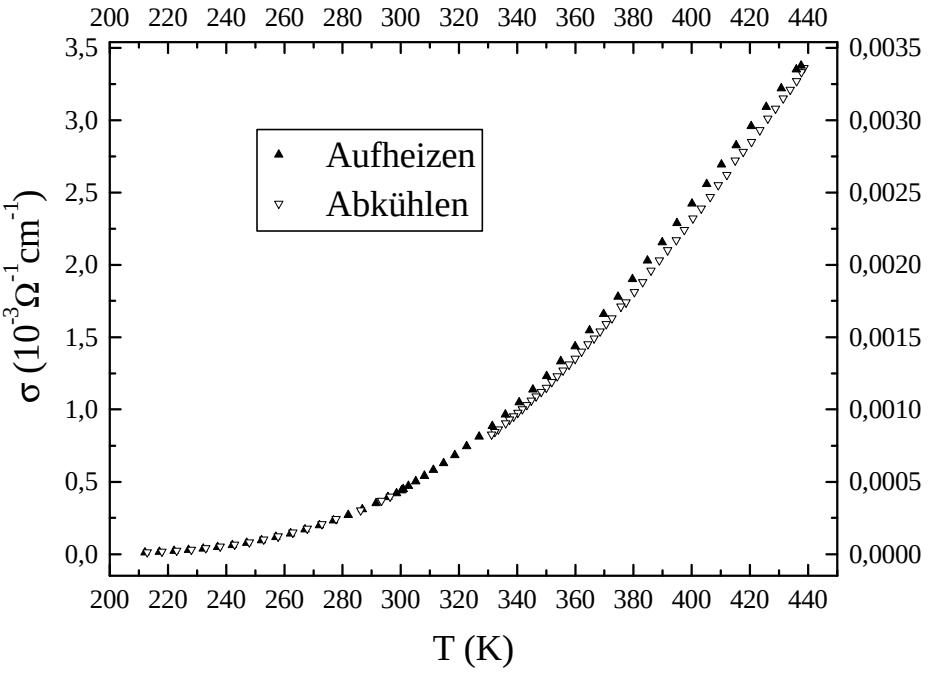


Abbildung 2.33 die spezifische Leitfähigkeit von US_3 in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur

Durch Linearregression wurde für den Temperaturbereich von 280 K bis 440 K die Steigung zu $E_g/(2 \cdot k_B) = 1895(10)$ K bestimmt und die Bandlücke zu 0,327(2) eV errechnet (Abb. 2.34). Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,9993.

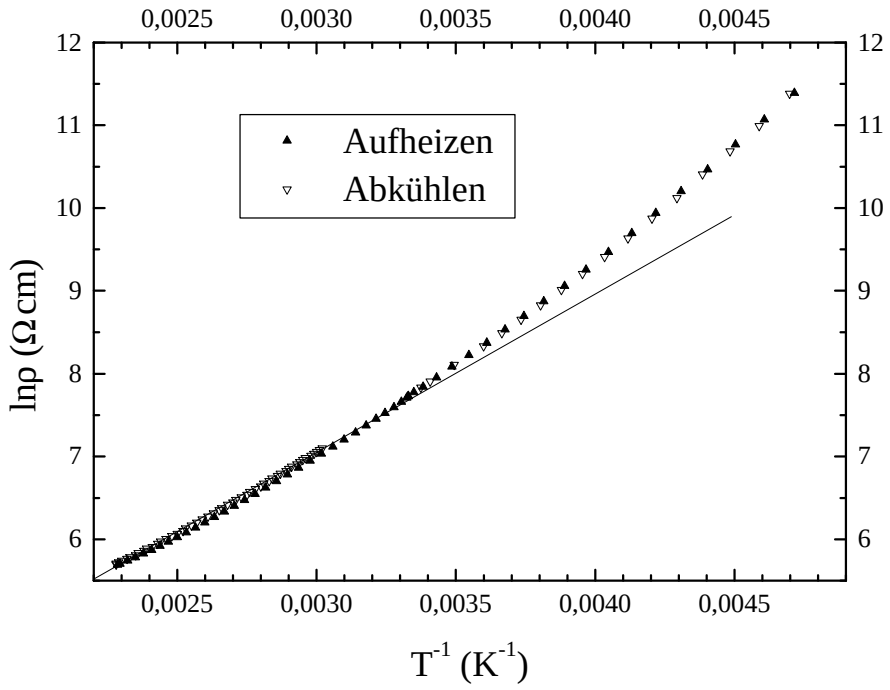


Abbildung 2.34 Logarithmus des spezifischen Widerstandes von US_3 in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur
Aus der Anfangssteigung wurde E_g zu 0,327(2) eV bestimmt. Der Korrelationskoeffizient für die lineare Anpassung beträgt r = 0,9993 (für den Temperaturbereich von 280 K bis 440 K).

Es stellt sich die prinzipielle Frage nach dem Mechanismus der Elektronenleitung. Unter der Annahme, daß die Elektronen über die Uranketten wandern, kommen aufgrund der halbleitenden Eigenschaft des US_3 entweder ein Tunnel- oder ein Hüpf-Mechanismus in Frage. Die Vorraussetzung ist in beiden Fällen ein resonanter (bzw. virtuell gebundener) Zustand der 5f-Elektronen [101] (Erläuterungen in Kap. 2.4.6.3.3). Der Begriff Bandlücke für die Größe E_g wäre dann unangebracht. Liefe die Elektronenleitung jedoch über die anionische Teilstruktur, dann wäre die starke Alternanz der Abstände in den nahezu linearen S(2)-S(3)-Ketten die Ursache für die Bandlücke.

Bei einer äquidistanten Schwefelkette müßte eindimensionale metallische Leitfähigkeit vorliegen. Nach LMTO-Bandstrukturrechnungen [102] beträgt der energetische Abstand zwischen den niedrigsten unbesetzten und den höchsten besetzten Kristallorbitalen des Schwefels jedoch ca. 1,8 eV und ist damit wesentlich größer, als die gemessene „Bandlücke“, welche hingegen eine Breite von lediglich 0,327(2) eV besitzt. Daher ist anzunehmen, daß die Elektronenleitung über die Uranatome verläuft. Die Größe E_g sollte daher im Fall von US_3 allgemein als Aktivierungsenergie für den Elektronenübertrag von einem Uranion zum nächsten bezeichnet werden.

Nach [96] beträgt die Bandlücke von UTe_3, welche ebenfalls in der Plättchenebene eines tafeligen Kristalls (also in der a-b-Ebene) gemessen wurde, E_g = 0,150 eV. Der Vergleich mit US_3 zeigt, daß die Leitung der Elektronen in UTe_3 offenbar mehr über das anionische Teilgitter erfolgt. Dies erscheint plausibel, weil die Abstände zwischen den Uranatomen in US_3 geringer sind, als in UTe_3. Wenn die Elektronenleitung in UTe_3 über die Uranatome liefe, würde man daher eine kleinere Energie E_g bei US_3 erwarten. Im übrigen ist die Alternanz in den Te(2)-Te(3)-Ketten des Urantritellurids mit 275 pm und 335 pm geringer als im Sulfid (208 pm und 329 pm). Wäre die halbleitende Eigenschaft beider Verbindungen auf die Alternanz zurückzuführen, dann stünde dies insofern mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang, als die Bandlücke in UTe_3 kleiner ist, als in US_3.

In dieser Diskussion über mögliche Mechanismen der Elektronenleitung wurden lediglich Vorgänge betrachtet, die entweder auf die anionische oder die kationische Teilstruktur begrenzt sind. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch die heteropolaren Bindungen zwischen Uran und Chalkogen einen Beitrag zur Elektronenbeweglichkeit liefern.

2.4.6.2 Infrarotspektroskopie an US_3 und USe_3

2.4.6.2.1 Experimentelles

Die Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer (System 2000) der Firma Perkin Elmer bei 20 °C aufgenommen. Die Intensitätsmessung erfolgte in diffuser Reflexion (DRIFT) mit Hilfe des Zusatzes „The Selector“ der Firma Graseby Specac. Die Synthese der kristallinen Trichalkogenide erfolgte über chemische Transportreaktionen (s. Kap. 2.2).

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden in einer Argon-Handschuhbox der Firma Braun zu feinstem Pulver zerrieben, in eine Spezialzelle aus Edelstahl gefüllt und mit einem Metallstempel kompaktiert, um eine plane Oberfläche zu erhalten. Das zylindrische Probevolumen besaß einen Durchmesser von 5 mm und eine Höhe von 1 mm. Durch ein KBr-Fenster (Durchmesser: 15 mm, Dicke: 0,8 mm), welches mit Hilfe einer ringförmigen Überwurfmutter auf einen Viton-Dichtring gepreßt wurde, konnten die Probesubstanzen vor Luftzutritt geschützt werden. Zum Pressen des KBr-Fensters wurde das KBr zuvor 24 h bei 400 °C im Hochvakuum getrocknet.

Als Weißstandard diente MgO (puriss., p.a., Fluka), welches zuvor 24 h bei 300 °C im Hochvakuum getrocknet und in einer baugleichen Zelle vermessen wurde.

2.4.6.2.2 Ergebnisse

Nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen (E_g = 0,327(2) eV) ist der Onset für die Kante der Fundamentalabsorption bei der Wellenzahl

$$\tilde{\nu} = \frac{E_g}{h \cdot c} = 2640\,cm^{-1} \qquad \text{(Gl. 2.58)}$$

zu erwarten. Eine genaue Bestimmung der Absorptionskante ist aufgrund der zahlreichen Absorptionsbanden der Inter-f-Übergänge wohl nicht möglich (s. Abb. 2.35). Man erkennt aber, daß die erwartete Wellenzahl 2640 cm^{-1} im Bereich eines starken Abfalls der Reflektivität liegt, den man somit als Kante der Fundamentalabsorption interpretieren kann. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen stimmen daher mit denen der Leitfähigkeitsmessungen überein. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von USe_3 (Abb. 2.37) läßt vermuten, daß dieses über eine ähnliche Aktivierungsenergie E_g verfügt wie US_3.

Die Absorptionsbande bei 502 cm^{-1} ist der Streckschwingung der $[S_2]^{2-}$-Hantel zuzuordnen (s. Abb. 2.36). Sie liegt nahe an der Wellenzahl für die Schwingung eines $[S_2]^{2-}$-Molekülions in Cs_2S_2, die in [98] mit 472 cm^{-1} angegeben wird. Nach [99] beträgt die Wellenzahl für die Grundschwingung eines $[S_2]^{-}$-„Moleküls“ in Ultramarin 587 cm^{-1}. Dieser Vergleich läßt den Schluß zu, daß die Bezeichnung $[S_2]^{2-}$ für die S_2-Einheit in US_3 korrekt ist.

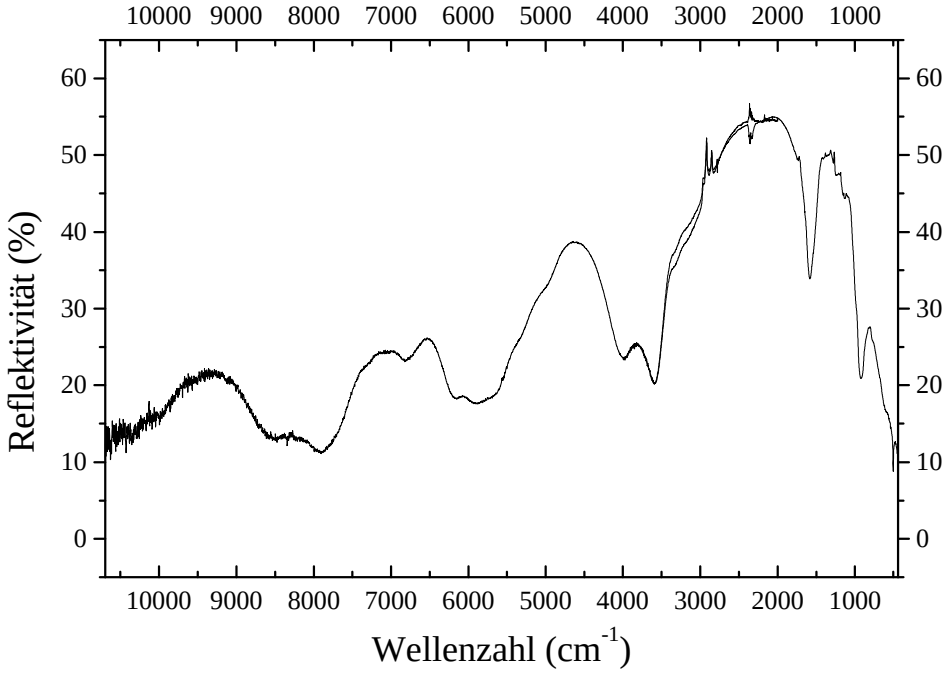


Abbildung 2.35 Infrarot-Spektrum von US_3

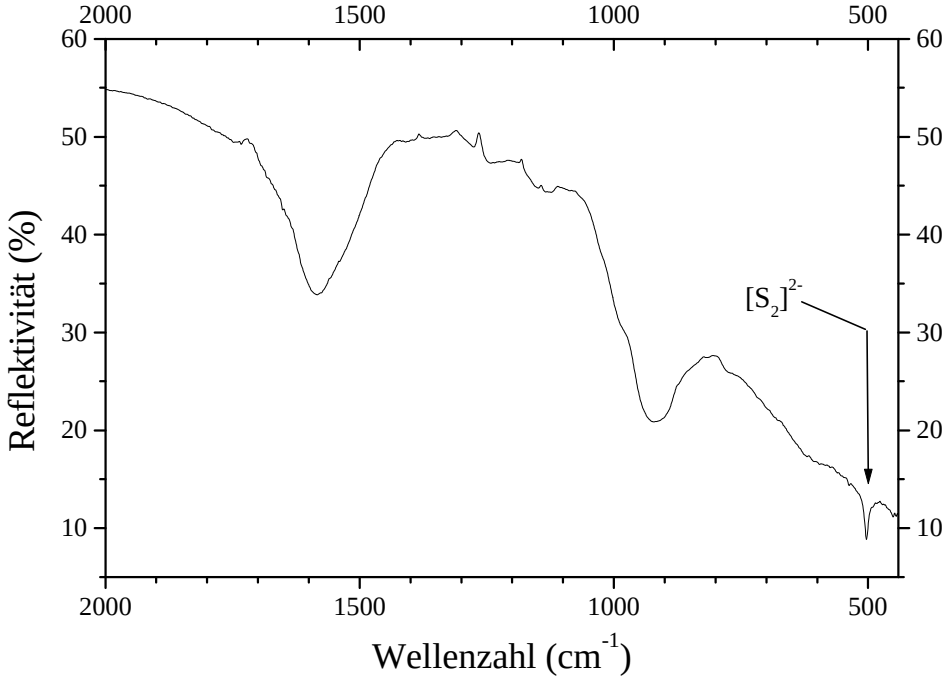


Abbildung 2.36 Infrarot-Spektrum von US_3 (Ausschnitt)

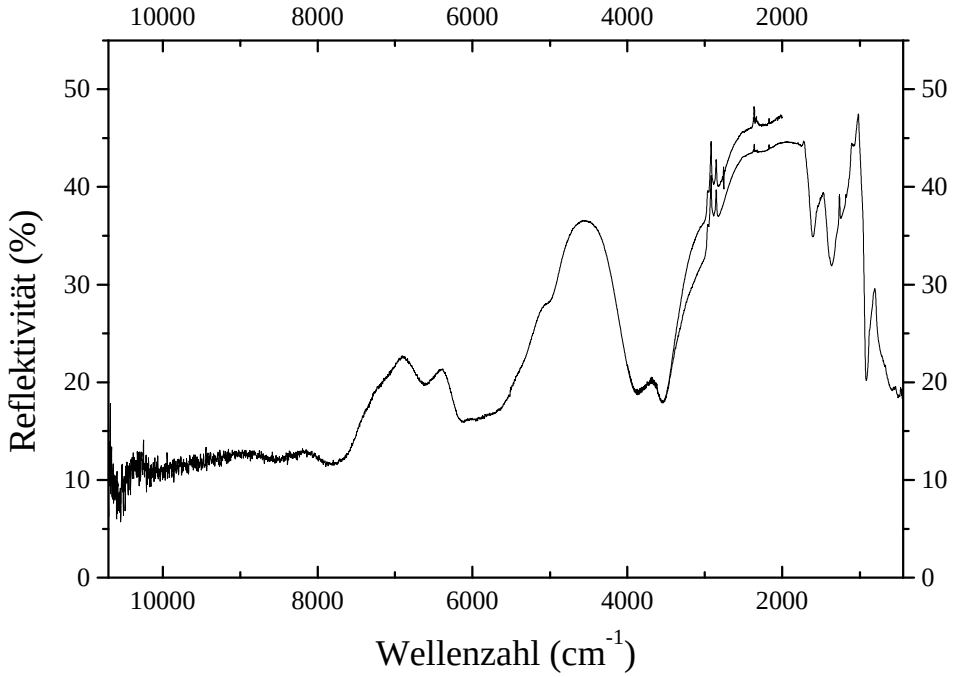


Abbildung 2.37 Infrarot-Spektrum von USe_3

2.4.6.3 Magnetische Messungen an US_3 und USe_3

2.4.6.3.1 Experimentelles

Zur Messung des magnetischen Dipolmomentes diente ein MPMS SQUID-Magnetometer[13] der Firma Quantum Design. Die Verbindungen US_3 und USe_3 wurden im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K bei drei unterschiedlichen Magnetfeldstärken untersucht: H = 1, 10 und 30 kOe (1 kOe = 0,1 T = 7,9577 A/m).

Die Herstellung der Substanzen erfolgte über die in Kap. 2.2 beschriebenen chemischen Transportreaktionen. Die Proben bestanden aus einzeln ausgelesenen Kristallen, die leicht anhand ihrer Morphologie von UOSe und

[13] SQUID ist die Abkürzung für Superconducting Quantum Interference Device. Das Meßverfahren basiert auf der Empfindlichkeit eines SQUID-Sensors auf Änderungen im magnetischen Fluß. Der SQUID-Sensor besteht aus einem supraleitenden Ring mit einer „schwachen Stelle“, dem Josephson-Kontakt (Näheres in [100]).

UOS, die in geringen Mengen als Nebenprodukte anfallen können, zu unterscheiden sind. Die Kristalle wurden in einer Argon-Handschuhbox der Firma Braun in Suprasil-Kieselglasrohre von 200 mm Länge, 4 mm Außendurchmesser und ca. 0,5 mm Wanddicke gefüllt. Die Glasrohre wurden zuvor in der Mitte zu einer Einschnürung zusammengeschmolzen, so daß die jeweilige Probensubstanz während der Messung an dieser Stelle gehalten wurde. Unter einem Heliumdruck von ca. 100 mbar wurden die Suprasilrohre durch Abschmelzen verschlossen. Das Helium fungierte bei der temperaturabhängigen Messung als Wärmeüberträger zwischen der Probe und dem Kryostaten. Die Probenmassen betrugen 38,380(3) mg US_3 und 51,306(2) mg USe_3.

2.4.6.3.2 Interpretation der Ergebnisse

Oberhalb von ca. 130 K gehorcht der Suszeptibilitätsverlauf von US_3 bzw. USe_3 dem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta_p} = \frac{1}{T - \Theta_p} \frac{N_A \mu_0 \mu^2}{3 k_B} \qquad \text{(Gl. 2.59)}$$

mit χ_{mol}: Molsuszeptibilität
C: charakteristische Curie-Konstante,
Θ_p Weiss-Konstante (paramagnetische Curie-Temperatur)
$N_A = 6{,}02213 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}: Avogadro-Konstante
$k_B = 1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ J/K = $1{,}38066 \cdot 10^{-16}$erg/K: Boltzmann-Konstante
$\mu_0 = 1$ (CGS-System) bzw.
$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ V·s/(A·m) (SI): magnetische Feldkonstante
μ: magnetisches Moment.

Sowohl für US_3 als auch für USe_3 findet man also paramagnetisches Verhalten oberhalb von ca. 130 K. Zur Auswertung der magnetischen Messungen wurde zunächst der Kehrwert der Molsuszeptibilität gegen die absolute Temperatur aufgetragen (Abb. 2.38, 2.39). Durch Linearregression wurden die magnetischen Momente μ und die Weiss-Konstanten aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Bestgeraden im Bereich über 130 K ermittelt (s. Tab. 2.26).

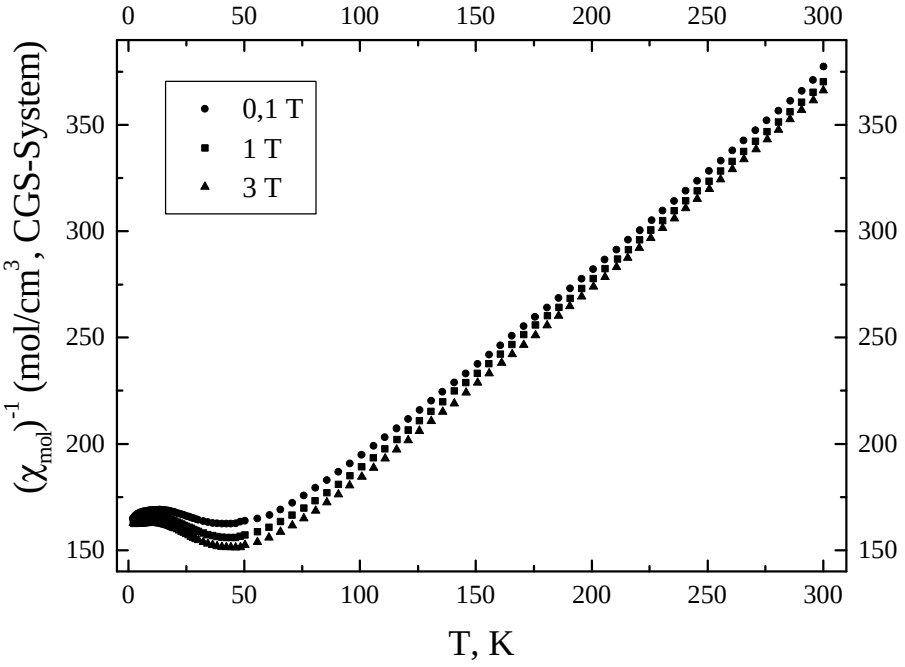


Abbildung 2.38 Reziproke magnetische Suszeptibilität von US_3 in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken

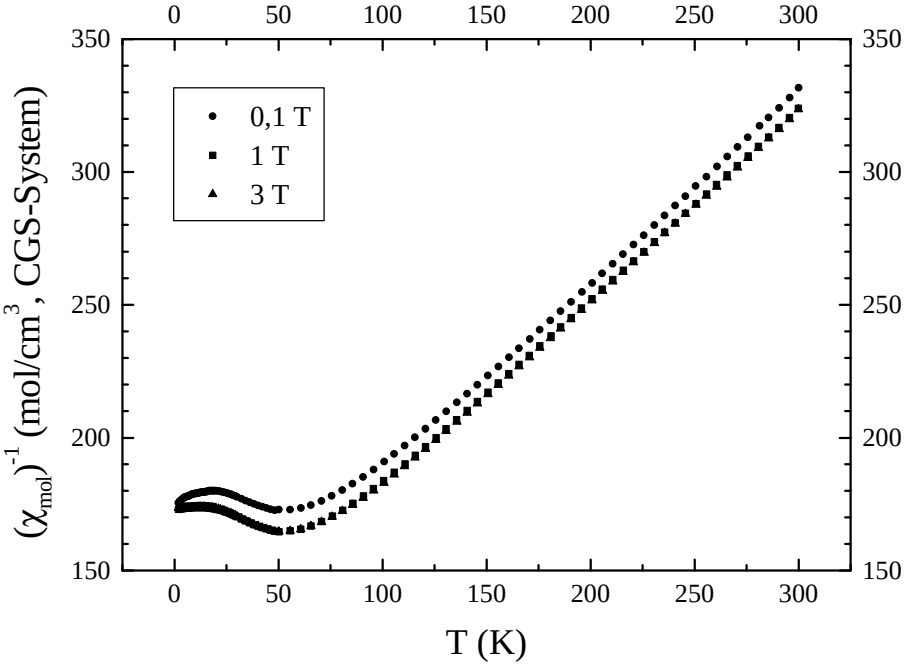


Abbildung 2.39 Reziproke magnetische Suszeptibilität von USe_3 in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken

Tabelle 2.27 Paramagnetische Dipolmomente μ (in Bohrschen Magnetonen) und Weiss-Konstanten (in K) von US_3, USe_3 und UTe_3, bestimmt bei verschiedenen Magnetfeldstärken

	US_3		USe_3		UTe_3 [96]	
	μ	Θ	μ	Θ	μ	Θ
0,1 T	2,96(1)	-12,5	3,34(1)	-14,4		
1 T	2,97(1)	-12,3	3,35(1)	-13,7	3,17	-64
3 T	2,95(1)	-11,4	3,35(1)	-13,7		

Wie die Abb. 2.40 und 2.41 zeigen, konnte weder bei US_3 noch bei USe_3 eine ausgeprägte Magnetfeldabhängigkeit von μ festgestellt werden. Im Rahmen des Meßfehlers ist μ magnetfeldunabhängig.

Nach [96] liegen die magnetischen Momente von Verbindungen mit Uran der Oxidationsstufe +4 zwischen 2,3 und 3,2 B.M., mit Uran der Oxidationsstufe +3 zwischen 3,6 und 3,9 B.M. Der Vergleich mit den für US_3 und USe_3 bestimmten μ-Werten (Tab. 2.27) bestätigt die Oxidationsstufe +4 für Uran in diesen Verbindungen.

Die negativen Werte für die Weiss-Konstante lassen vermuten, daß sowohl US_3 als auch USe_3 antiferromagnetische oder ferrimagnetische Ordnungsphänomene zeigen. Nach [96] werden in UTe_3 zwei antiferromagnetische Ordnungsphänomene im Bereich von 18 K bis 6,5 K vermutet. Die Weiss-Konstante liegt bei UTe_3 mit -64 K wesentlich niedriger als bei US_3 und USe_3 (Tab. 2.26).

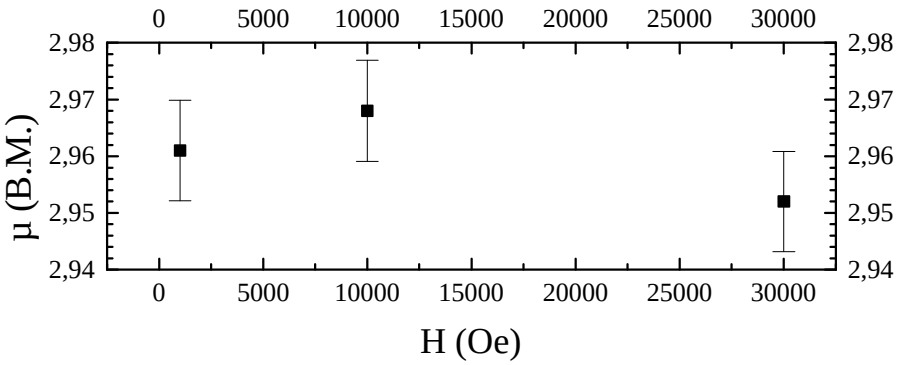


Abbildung 2.40 Das paramagnetische Dipolmoment μ von US_3 in Abhängigkeit von der angelegten Magnetfeldstärke

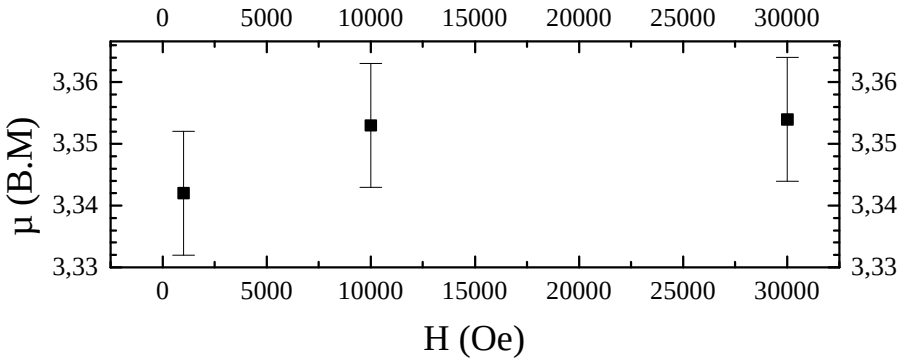


Abbildung 2.41 Das paramagnetische Dipolmoment μ von USe_3 in Abhängigkeit von der angelegten Magnetfeldstärke

Sieht man den Suszeptibilitätsverlauf in US_3 und USe_3 bei niedrigen Temperaturen als Folge eines antiferromagnetischen Ordnungsprozesseses, dann muß festgestellt werden, daß die Tendenz zu antiparalleler Ausrichtung der Spins offensichtlich in UTe_3 stärker ausgeprägt ist, als in den leichteren Urantrichalkogeniden (s. Abb. 2.42).

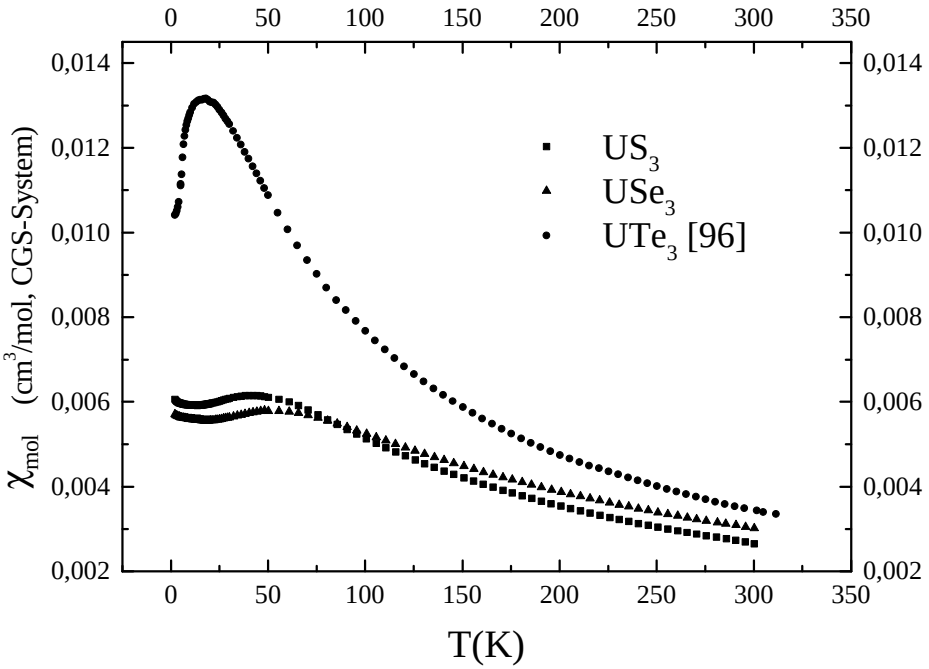


Abbildung 2.42 Magnetische Suszeptibilität der Urantrichalkogenide in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur. Die Stärke des angelegten Magnetfeldes betrug bei US_3 und USe_3 0,1 T, bei UTe_3 1 T.

Die Suszeptibilität von US_3 und USe_3 durchläuft bei Temperaturen um 50 K zunächst ein breites Maximum. Dies ist soweit typisch für eine antiferromagnetische Ausordnung, wie sie, jedoch in stärkerem Ausmaß und bei niedrigeren Temperaturen, bei UTe_3 (Abb. 2.42, 2.43) und M_2UCl_6 (M = K, Rb) [104] auftreten. Der Onset des zu niedrigeren Temperaturen hin folgenden Abfalls der Suszeptibilität wurde im Fall von US_3 zu 32 K im Fall von USe_3 zu 42 K bestimmt. Nach [103] entspricht dieser Onset bei M_2UCl_6 der Néel-Temperatur für das Einsetzen einer dreidimensionalen antiferromagnetischen Ordnung. Hierbei handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen Ketten aus kantenverknüpften, einfach überkappten trigonalen U^{3+}-zentrierten Prismen. Das breite Suszeptibilitätsmaximum soll hingegen auf eine eindimensionale Ordnung der Uran-Momente entlang der Prismenketten zurückzuführen sein [103].

Übertragen auf UTe_3 könnte das breite Maximum mit einer eindimensionalen Ordnung in den linearen äquidistanten Uranketten längs **b** assoziiert werden [96]. Der Abfall der Suszeptibilität (Onset bei 6,5 K) könnte dementsprechend die Folge einer Wechselwirkung zwischen den Strängen aus zweifach überkappten trigonalen U^{4+}-zentrierten Prismen sein, welche über Dreieckflächen miteinander verknüpft sind [96].

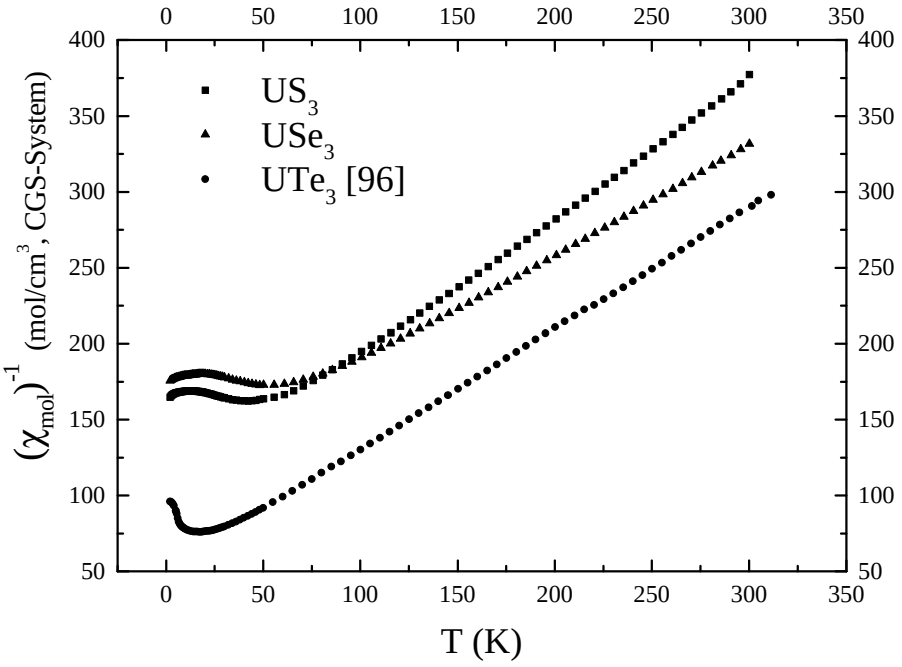


Abbildung 2.43 Reziproke magnetische Suszeptibilität der Urantrichalkogenide in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Stärke des angelegten Magnetfeldes betrug bei US_3 und USe_3 0,1 T, bei UTe_3 1 T.

Diese Überlegung wäre prinzipiell auf USe_3 und US_3 übertragbar, wenn sich der Verlauf der Suszeptibilität nicht deutlich von dem des UTe_3 unterscheiden würde. Bei weiterer Temperaturerniedrigung steigt, im Gegensatz zu UTe_3 und M_2UCl_6, bei USe_3 und US_3 die Suszeptibilität jedoch wieder an (s. Abb. 2.44, 2.45). Dieser erneute Anstieg tritt allerdings bei nierigeren Feldstärken deutlicher zutage, als bei höheren. In einem Magnetfeld von 3 T und bei Temperaturen unter 15 K scheinen US_3 und USe_3 temperaturunabhängigen Van-Vleckschen Paramagnetismus zu zeigen. In bezug auf US_3 stimmt dies mit den Beobachtungen von Suski [104] überein.

Gemeinhin würde man einen Suszeptibilitätsanstieg zu niedrigen Temperaturen hin mit ferromagnetischen Kopplungsphänomenen in Verbindung bringen. Die Tatsache, daß dieses Verhalten sich um so deutlicher bei geringeren Feldstärken zeigt, steht jedoch im Widerspruch zu der Vorstellung, daß eine Parallelausrichtung der Spins durch ein stärkeres Magnetfeld begünstigt wird. Daher kann für den Verlauf der Suszeptibilität keine vollständige Erklärung gegeben werden.

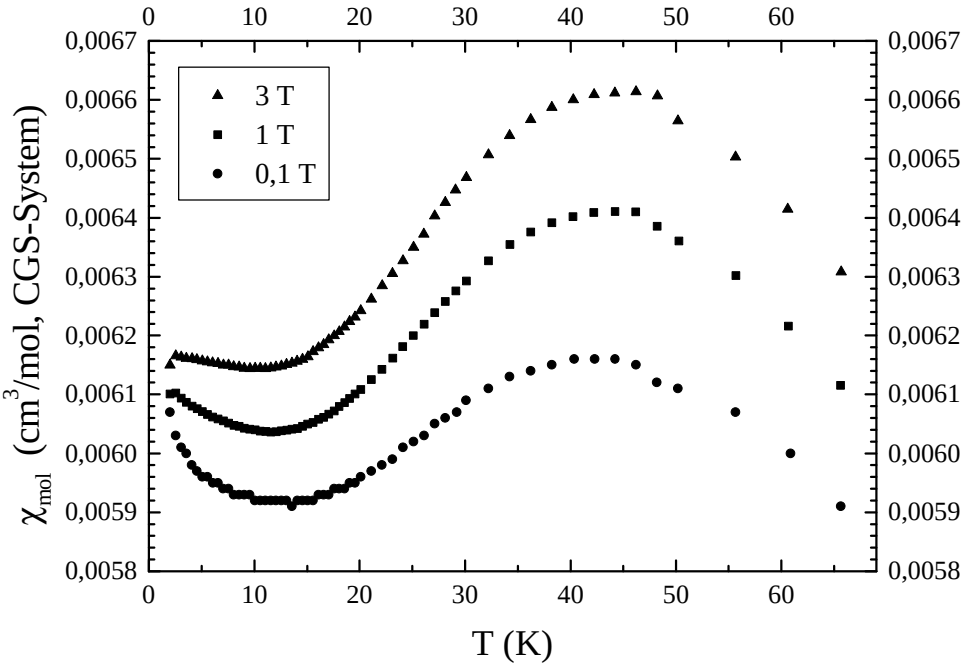


Abbildung 2.44 Magnetische Suszeptibilität von US_3 bei niedrigen Temperaturen, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken

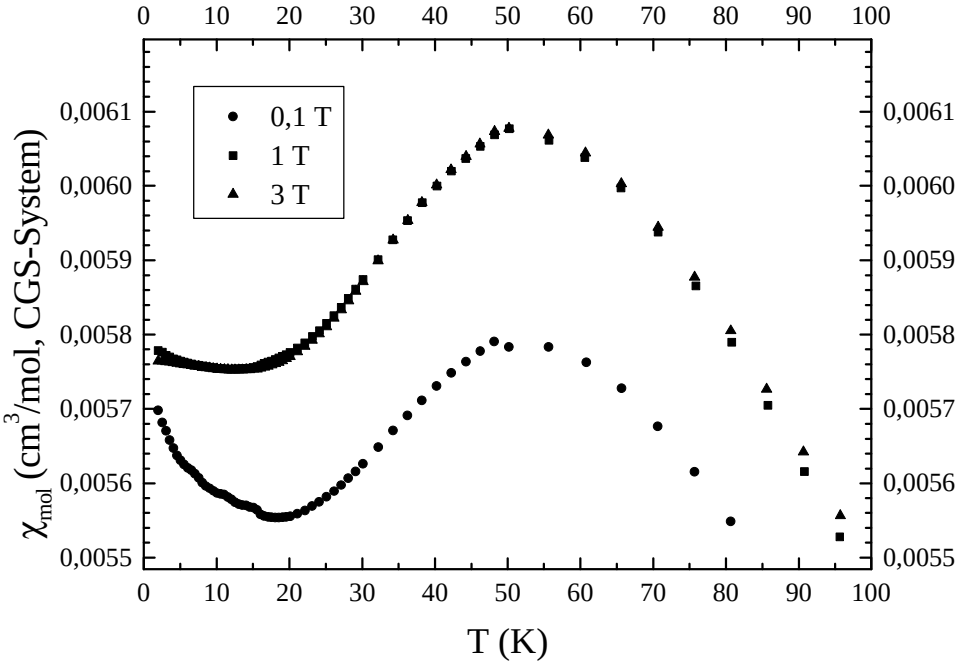


Abbildung 2.45 Magnetische Suszeptibilität von USe_3 bei niedrigen Temperaturen, gemessen bei verschiedenen Magnetfeldstärken

2.4.6.3.3 Diskussion

Das chemische Verhalten von 5f-Elementen ist, im Unterschied zu 4f-Elementen, häufig dem der d-Elemente ähnlich, weil 5f-Orbitale weiter in den Raum hinausreichen als 4f-Orbitale. Daher kann die Überlappung der 5f-Orbitale eher zur Ausbildung von Energiebändern im Festkörper führen. Während die 4f-Elektronen der Lanthanoiden meist am Atomrumpf lokalisiert sind, können 5f-Elektronen sowohl im lokalisierten als auch im itineranten Zustand auftreten. Der Übergang zwischen itineranten 5f-Elektronen (z.B. im α-U) und lokalisierten 5f-Elektronen (z.B. in UO_2) ist jedoch fließend. Zwischen diesen beiden Extrema existieren 5f-Energiebänder geringer Bandbreite, deren Elektronen sich in einem „virtuell gebundenen“ bzw. „resonanten“ Zustand befinden.

Nach dem Stoner-Modell [105, 106] können Festkörper mit schmalen 5f-Bändern ähnlich behandelt werden, wie Pauli-paramagnetische Stoffe. Der

wesentliche Unterschied ist, daß die Differenz der Besetzungszahlen n der beiden Spinrichtungen ↑und ↓ von Null verschieden ist:

$$\Delta = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \neq 0 \qquad \text{(Gl. 2.60).}$$

Je stärker die 5f-Orbitale der Uranatome überlappen, desto größer ist die Dispersion der Energiebänder und desto kleiner die Differenz Δ, da die meisten Elektronen gepaart sind. Die Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist umso geringer, je kleiner Δ ist. 5f-Elektronen mit starker Überlappung der Orbitale, also bei kleinen interatomaren Abständen, zeigen Itineranz, während 5f-Elektronen, die der Hundschen Regel folgend maximalen Spin annehmen (großes Δ), lokalisiert sind. Die Größe Δ ist ein Maß für die Itineranz der 5f-Elektronen. Vollständige Delokalisation in Metallen führt zu Δ = 0 (bei 0 K).

Ein magnetischer Ordnungsprozeß ist nur zu erwarten, wenn die Besetzungszahldifferenz Δ von Null verschieden ist. Daher ist das Auftreten einer magnetischen Ordnung als Indiz für lokalisierte 5f-Elektronen zu werten. Es ist anzunehmen, daß die Itineranz der 5f-Elektronen und damit die elektrische Leitfähigkeit, (sofern diese nur durch 5f-Elektronen hervorgerufen wird) umso geringer ist, je ausgeprägter ein Ordnungsphänomen in Erscheinung tritt.

Die in US_3 und USe_3 auftretenden Ordnungsprozesse sind im Vergleich zu UTe_3 nur schwach ausgeprägt, was für eine größere Itineranz der 5f-Elektronen in US_3 und USe_3 spricht. Dies scheint durch die Leitfähigkeitsmessungen an US_3 im ersten Moment nicht bestätigt zu werden, die eine Bandlücke von 0,327(2) eV ergaben (s. Kap. 2.4.6.1.2), während diejenige von UTe_3 nach [96] 0,150 eV beträgt. Nimmt man jedoch an, daß die Elektronenleitung in UTe_3 hauptsächlich über die anionische Teilstruktur, in US_3 aber in erster Linie über die (in der monoklinen Basisstruktur äquidistanten) Uranketten verläuft (vgl. Kap. 2.4.6.3.2), so sind die Ergebnisse der magnetischen Messungen und der Leitfähigkeitsmessungen miteinander vereinbar, weil die kleinere Bandlücke von UTe_3 keine Aussage über die Itineranz der 5f-Elektronen macht.

2.4.6.4 Resümee

Auf der Suche nach den Ursachen für die Überstrukturreflexe konnte anhand von Leitfähigkeitsmessungen und magnetischen Messungen festgestellt werden, daß möglicherweise der Elektronentransfer in US_3 über die Uranketten längs der monoklinen b-Achse verläuft. Es wird als wahrscheinlich betrachtet, daß die 5f-Elektronen sich in einem virtuell gebundenen Zustand befinden, der durch eine gewisse Aktivierungsenergie, die für die Fundamentalabsorption und die Leitfähigkeits-Charakteristik eines halbleitenden Festkörpers verantwortlich ist, die Beweglichkeit der Elektronen ermöglicht.

Dieser Mechanismus ist nicht an die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle gebunden, doch kann die Existenz einer solchen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Gegen das Vorhandensein einer eindimensionalen Peierls-Verzerrung ($2k_F$-Ladungsdichtewelle) sprechen allerdings die Ergebnisse der Differenzfouriersynthese der Elektronendichte. Nach diesen wäre eine Auslenkung der Uranatome in der a-c-Ebene eher zu vermuten, wohingegen man bei der Ausbildung einer Ladungsdichtewelle das Auftreten einer Alternanz in den Uranketten erwarten würde, die im monoklinen Strukturmodell äquidistant sind.

Nach spinpolarisierten quantenmechanischen Rechnungen [102] sollten die 5f-Elektronen vollständig itinerant sein, da die Besetzungszahldifferenz der Spinzustände (s. Gl. 2.54) sich zu $\Delta = 0$ ergibt. Dies konnte durch Leitfähigkeitsmessungen widerlegt werden, die US_3 als einen Halbleiter mit $E_g = 0{,}327(2)$ eV ausweisen.

3 Ternäre Alkalimetallurantelluride

3.1 Synthesemethoden

Für die Darstellung dieser Verbindungen wurden zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden angewandt:

1. Schmelzflußreaktionen mit Alkalimetallpolychalkogeniden als Flußmittel

Diese Methode ist unter dem Namen „Reactive Flux-Method“ bekannt [108] und wurde bisher nur in einem Fall erfolgreich für die Darstellung eines Alkalimetallurantellurids eingesetzt. Es handelt sich hierbei um die Synthese der Verbindung $CsUTe_6$, dem einzigen bisher bekannten Alkalimetallurantellurid, welches, wie aus Literaturangaben folgt, als Nebenprodukt anfiel und bisher nicht in reiner Form gezielt darstellbar ist [17] (Strukturparameter in A.3.1.2). Probleme birgt i.a. die Isolierung von Kristallen aus dem Schmelzregulus, da oft keine geeigneten Lösungsmittel bekannt sind, mit deren Hilfe das Flußmittel herausgelöst werden kann. Letzteres gilt nicht für zahlreiche ternäre Actinoid- und Lanthanoidsulfide und -selenide, bei denen sich diese Synthesetechnik bewährt hat [18].

Für die Isolierung von Alkalimetalluran-Polytelluriden aus Schmelzreguli erwies sich N,N-Dimethylformamid (DMF) in einigen Fällen als brauchbar (s. Kap. 3.3.1), wenn auch in den später beschriebenen Experimenten keine Einkristalle isoliert werden konnten. Im Fall der neuen Verbindung $KNdTe_4$, deren Synthese und Kristallstruktur in dieser Arbeit nicht beschrieben werden, konnte jedoch mit DMF eine nahezu vollständige Trennung des Flußmittels K_2Te_3, welches im molaren Verhältnis 1:1 zugesetzt war, von den Kristallen der Zielverbindung erreicht werden [97].

Die Isolierung von einfach ionisch aufgebauten „Monotelluriden“ gelingt am besten durch Auswaschen der Schmelzreguli mit flüssigem Ammoniak. Es kann als Regel angesehen werden, daß alle ionisch aufgebauten Telluride,

deren anionische Teilstruktur allein aus Te^{2-}-Ionen besteht (wie z.B. die Alkalimetallmonotelluride) in flüssigem Ammoniak schwer löslich sind, während die Löslichkeit der Polytelluride um so mehr steigt, je geringer der molare Anteil der kationischen Komponente wird. Die Verbindung K_2Te_3 ist z.B. leichter löslich als das kaliumreichere K_2Te_2. Diese Regel wurde durch die Experimente mit Alkalimetalltelluriden (Kap.1) und ternären Alkalimetallurantelluriden sowie den (neuen) Verbindungen $KNdTe_2$, und $KPrTe_2$ bestätigt. Die letztgenannten Alkalimetall-Lanthanoidtelluride bilden, wie K_2UTe_3 (s. Kap. 3.2.1), mit K_2Te_3 eutektische Gemische im Molverhältnis 1:1, welche bei ca. 430 °C schmelzen. Auch hier können vollständige Trennungen der Komponenten $KNdTe_2$ bzw. $KPrTe_2$ vom Flußmittel K_2Te_3 mit flüsigem Ammoniak erreicht und die in den Schmelzflußreaktionen entstandenenen, gut kristallisierten Produkte in reiner Form isoliert werden. Angaben über die Kristallstrukturanalyse von $KNdTe_2$ und $KPrTe_2$ werden an anderer Stelle gemacht [97].

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Experimente mit Alkalimetallhalogeniden als Flußmittel durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Gemische aus KCl und KBr als auch reines NaCl verwendet. Diese Versuche führten jedoch zu keinem Erfolg; sie werden daher nicht weiter beschrieben.

2. Reaktionen mit stöchiometrischem Einsatz der Edukte

Der Hauptnachteil dieser Methode ist, daß i.a. keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, sondern polykristalline Produkte, die mit röntgenographischen Pulvermethoden untersucht werden müssen. Dadurch ist die Strukturanalyse erschwert. Ein weiteres Problem liegt in der höheren Reaktionstemperatur. Insbesondere treten Alkalimetallionen leicht mit oxidischen Tiegelmaterialien in Reaktion, so daß es zu Veränderungen der Zusammensetzung des Produktes und Verunreinigungen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen kommen kann. Dies spielt vor allem dann eine Rolle, wenn die Alkalimetallkonzentration besonders groß ist (z.B. K_2UTe_3, Rb_2UTe_3). Verbindungen der Formel AU_2Te_6 (A = Alkalimetall) lassen sich aber kurzzeitig in Kieselglasampullen aufschmelzen (Schmelztemperaturen um 950 °C), ohne daß es zu Reaktionen mit der Glaswand kommt. Dies zeigen röntgenographische Untersuchungen an unterschiedlich behandelten Proben. Der Vorteil der Methode ist, daß sie eine direkte Information über die Existenz einer bestimmten Verbindung liefert. Bei Schmelzflußreaktionen hingegen ist oft nicht bekannt, ob die molare Zusammensetzung der Schmelze in einem thermodynamisch stabilen Existenzbereich der fraglichen Verbindung liegt (vgl. Rb_2UTe_3, Kap. 3.2.1).

Alle Reaktionen zur Darstellung der Alkalimetalluranchalkogenide wurden in evakuierten Kieselglasampullen (10 mm Außendurchmesser, 1,5 mm Wanddicke, 7 bis 9 cm Länge) durchgeführt, die vor der Beschickung mit den Reaktionsedukten bei 1000 °C im dynamischen Hochvakuum ausgeglüht worden waren. Die Handhabung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Edukte und Produkte erfolgte in einer Argon-Handschuhbox.

3.2 Alkalimetallurantelluride vom Typ A_2UTe_3

Alkalimetallactinoidchalkogenide mit der Formel A_2MX_3 waren bisher nicht bekannt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente werden zeigen, daß es sich bei K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3 um Verbindungen handelt, in welchen Tellur die formale Oxidationsstufe -2 besitzt. Insofern liegen keine Bindungsverhältnisse mit einer für Tellur spezifischen Charakteristik vor. Es ist daher nicht auszuschließen, daß auch Selenide und Sulide mit dieser Stöchiometrie und ähnlicher Kristallstruktur existieren.

3.2.1 Die Synthese von K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3

Als Edukte für die Darstellung von K_2UTe_3 in Form von schwarzen, isometrischen Kristallen wurden elementares Uran in Blockform (Firma Kelpin, 99,9 %) und K_2Te_3 (Synthese siehe Kap. 1.1) im molaren Verhältnis 1 : 2 eingesetzt, wobei der einfache Überschuß von K_2Te_3 als Flußmittel diente. Die mit den Edukten beschickten Ampullen wurden im evakuierten Zustand ($< 10^{-4}$ mbar) abgeschmolzen und folgendem Temperaturprogramm unterworfen:

Innerhalb von 12 h wurde das Reaktionsgemisch auf 600 °C gebracht und ca. 10 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Temperatur in 12 weiteren Stunden auf 800 °C gesteigert und anschließend über einen Zeit-

raum von mindestens 5 Tagen auf höchstens 300 °C abgekühlt. Hierbei findet folgende Reaktion statt:

$$U + 2\ K_2Te_3 \rightarrow K_2UTe_3 + K_2Te_3 \qquad \text{(Gl. 3.1).}$$

Die Produktseite gibt die genaue Zusammensetzung der erstarrten Schmelze wieder. Die Isolierung von K_2UTe_3-Kristallen gelang durch Auswaschen der Schmelzreguli mit flüssigem Ammoniak unter Luftausschluß. Hierzu wurde der in Abbildung 1.4 (Kap. 1.1.3) dargestellte Extraktionsapparat verwendet. Das in Ammoniak leicht lösliche K_2Te_3 wird hierbei in reiner Form vom ternären Reaktionsprodukt abgetrennt und kann als Edukt weiter verwendet werden. Die Differenzthermoanalyse ergibt für die Zusammensetzung der gesamten Schmelze nur ein Signal bei 428 °C, während die reine Verbindung K_2UTe_3 ein Signal bei 1002 °C zeigt und K_2Te_3 kongruent bei 432 °C schmilzt (siehe Tab. 1.1). Dies deutet darauf hin, daß es sich bei der Schmelze (K_2UTe_3 + K_2Te_3) um ein eutektisches Gemisch handelt.

K_2UTe_3 ist auch durch stöchiometrischen Ansatz der Edukte Uran und K_2Te_3 (im Molverhältnis 1 : 1) zugänglich. Eine vollständige Reaktion erreicht man mit folgendem Temperaturprogramm:

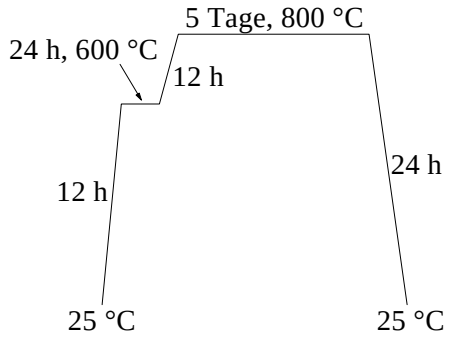


Abbildung 3.1 Temperaturprogramm zur Synthese von K_2UTe_3 mit stöchiometrischem Ansatz der Edukte.

Aus röntgenographischen Untersuchungen folgt, daß K_2UTe_3 an der Luft innerhalb weniger Minuten unter Bildung elementaren Tellurs oxidiert wird. Zur röntgenographischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte diente eine Guinierkamera für Kapillar- und Flachpräparate.

Die Verbindung Rb_2UTe_3 läßt sich durch Reaktion der Edukte Uran und Rb_2Te_3 gewinnen. Hier gelang die Synthese indes nur bei stöchiometrischem

Einsatz der Ausgangsstoffe. Das in Abb. 3.2 dargestellte Temperaturprogramm führt zu vollständigem Umsatz der Reaktionsedukte.

Wählt man die Zusammensetzung analog zur Schmelzflußsynthese von K_2UTe_3, so lassen sich durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak keine Kristalle isolieren. Die gesamte Schmelze wird durch den Ammoniak angegriffen. Anhand von Guinieraufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß die erstarrte Schmelze kein Rb_2UTe_3 enthält. Offenbar ist die Verbindung in einem System dieser Stoffmengenzusammensetzung (Rb_2Te_3 + Rb_2UTe_3) nicht stabil. Es konnten daher keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden.

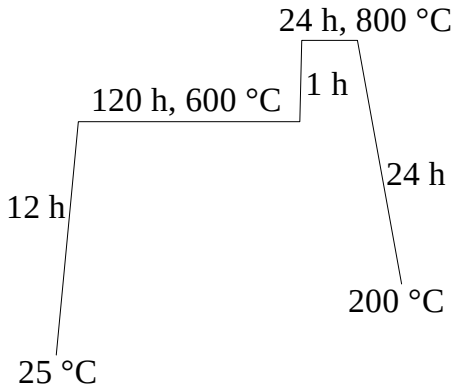


Abbildung 3.2 Temperaturprogramm für die Synthese von Rb_2UTe_3

3.2.1.1 Chemische Analyse von K_2UTe_3

Zur Überprüfung der chemischen Zusammensetzung der Verbindung dienten die Emissionsflammenanalyse (EFA, Gerät Flame Photometer PFP7 der Firma Jenway), die optische Atomemissionsspektrometrie mit Plasmaanregung (ICP-OES, Gerät Plasma 2000 der Firma Perkin Elmer) sowie die Massenspektrometrie mit Plasmaionisation (ICP-MS, Gerät PlasmaQuad 3 der Firma VG Elemental). Die Proben wurden in einer Argon-Handschuhbox in Glasröhrchen von 2 mm Durchmesser gefüllt, welche zugeschmolzen und im Autoklaven mit Tefloneinsatz zertrümmert wurden. Die Probesubstanz konnte mit einem HCl-HNO_3-Gemisch vollständig gelöst werden. Die verdünnte Analysenlösung wurde, ebenso wie die Lösungen für die Eichreihen (1 bis 50 ppm, Standardlösungen 1000 µg/ml in 5 %-HNO_3 Specpure® der

Fa. Johnson Matthey) 7 mal mittels EFA zur Bestimmung des Kaliumgehaltes und 3 mal mittels ICP-OES bzw. ICP-MS zur Bestimmung des Uran- und Tellurgehaltes vermessen. Dies ergab die Konzentrationen

$$\bar{c}(\mathrm{K}) = (0{,}2043 \pm 0.0018)\ \mathrm{mmol/l},$$
$$\bar{c}(\mathrm{U}) = (0{,}1043 \pm 0{,}0031)\ \mathrm{mmol/l},$$
$$\bar{c}(\mathrm{Te}) = (0{,}31638 \pm 0{,}00046)\ \mathrm{mmol/l}$$

und die Summenformel $K_{1,96(8)}UTe_{3,03(9)}$. Der Fehler in den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu(X)$ wurde für X = K, Te nach

$$\mathrm{d}\nu(\mathrm{X}) = \mathrm{d}\frac{\bar{c}(\mathrm{X})}{\bar{c}(\mathrm{U})} = \frac{\mathrm{d}\bar{c}(\mathrm{X})}{\bar{c}(\mathrm{U})} + \frac{\mathrm{d}\bar{c}(\mathrm{U}) \cdot \bar{c}(\mathrm{X})}{\left[\bar{c}(\mathrm{U})\right]^2} \qquad \text{(Gl. 3.2)}$$

berechnet. Hierbei bedeuten die Größen $\mathrm{d}\bar{c}$ die Fehler der einzelnen Konzentrationen.

3.2.2 Die Kristallstruktur von K_2UTe_3

3.2.2.1 Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse

Die Strukturbestimmung wurde an zwei K_2UTe_3-Einkristallen (s. Abb. 3.3) durchgeführt. Von Kristall 1 wurden Buerger-Präzessionsdiagramme der nullten und ersten Schicht der Zone [0 1 0] angefertigt. Hierzu diente ein Reziprocal Lattice Explorer der Firma Stoe. Die Aufnahmen sind, zusammen mit einer Kegelachsenaufnahme, in den Abbildungen 3.4.a bis 3.4.c dargestellt.

Beide in Abb. 3.3 abgebildeten K_2UTe_3-Kristalle wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens vermessen und die Gitterkonstanten mit dem zugehörigen Programm XSCANS [56] verfeinert. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX97 [57]. Ein optisches Zweikreisgoniometer ermöglichte die Bestimmung der für eine Absorptionskorrektur (vgl. Tab. 3.1) notwendigen Abmes-

sungen und Flächenindizes der Kristalle (Abb. 3.3). Zur Verfeinerung der Kristallgestalt wurde das Programm HABITUS [58] benutzt.

Tabelle 3.1 Kristall- und Meßdaten von K_2UTe_3

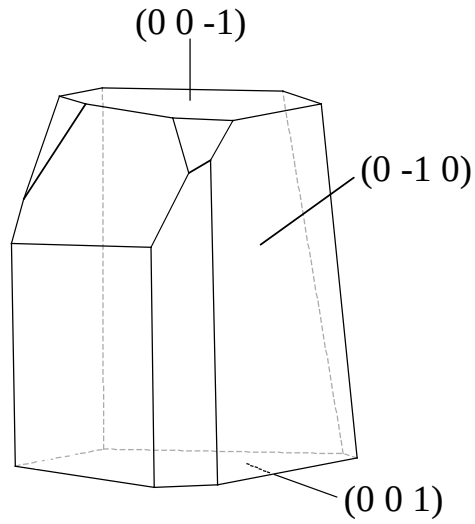
	Kristall 1	**Kristall 2**
Meßtemperatur	293K	
Gitterparameter	a=800,43(6) pm	a=800,41(3) pm
	b=1387,51(9) pm	b=1387,67(5) pm
	c=851,53(5) pm	c=851,63(4) pm
	β=108,495(5) °	β=108,495(3) °
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	
Raumgruppe	C2/m	
Berechnete Dichte	5,1768(1) gcm^{-3}	5,1757(1) gcm^{-3}
Gemessene Dichte [a)]	5,171(14) gcm^{-3}	
Meßbereich (MoK_α-Strahlung)	$2°<2\theta<70°$ (ganze Kugel)	
Zahl der gemessenen Reflexe	5223	5230
Zahl der unabhängigen Reflexe [b)]	1362	1362
Absorptionskorrektur [54]	numerisch	
Linearer Absorptionskoeffizient	276,0 cm^{-1}	
Interner R-Wert für die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe [55]	0,0390	0,0263
Strukturlösung	direkte Methoden	
Strukturverfeinerung	„full matrix least squares“	
Zahl der verfeinerten Parameter	35	35
Extinktionsparameter χ [c)]	0,0024(1)	0,00141(5)
Gütefaktoren für die Verfeinerung	R_1 = 0,0227; wR_2 = 0,0573	R_1 = 0,0167; wR_2 = 0,0404
Gewichtungsparameter a; b [d)]	0,0324; 5,7612	0,0182; 2,73

[a)] Die Dichtemessungen wurden mit dem Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics durchgeführt.

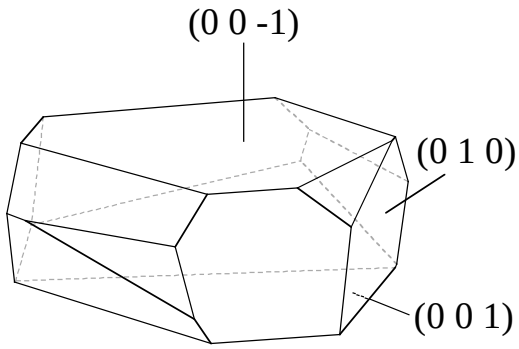
[b)] Die Datensätze wurden nicht eingeschränkt.

[c)] $F_c = k[1 + 0{,}001\chi F^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{1/4}$ mit dem Skalierungsfaktor k.

[d)] $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (a\cdot P)^2 + b\cdot P]$, wobei $P = 1/3[(\mathrm{Max}(F_o^2) + 2F_o^2]$ für $F_o > 0$, sonst $P = 2/3F_c^2$.



Kristall 1

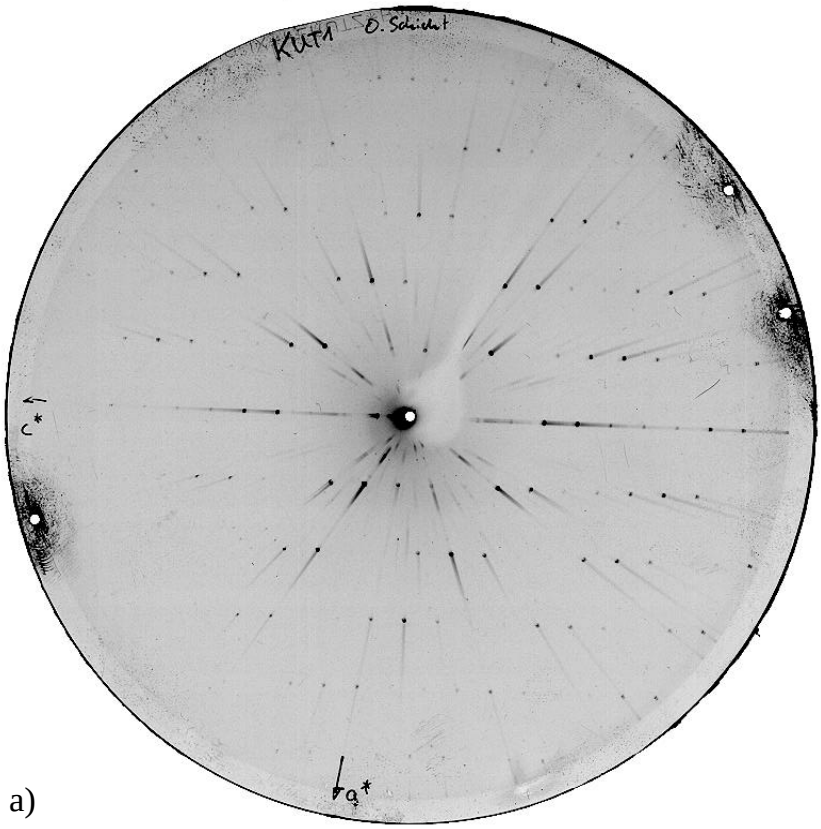


Kristall 2

Flächenindizes h k l	Zentraldistanz (µm)
0 1 0	88
0 -1 0	68
0 0 1	140
0 0 -1	99
20 -11 -38	127
8 9 -8	88
27 50 -33	97
-1 -2 0	127
33 33 -7	93
5 -15 -1	103
-4 4 1	128

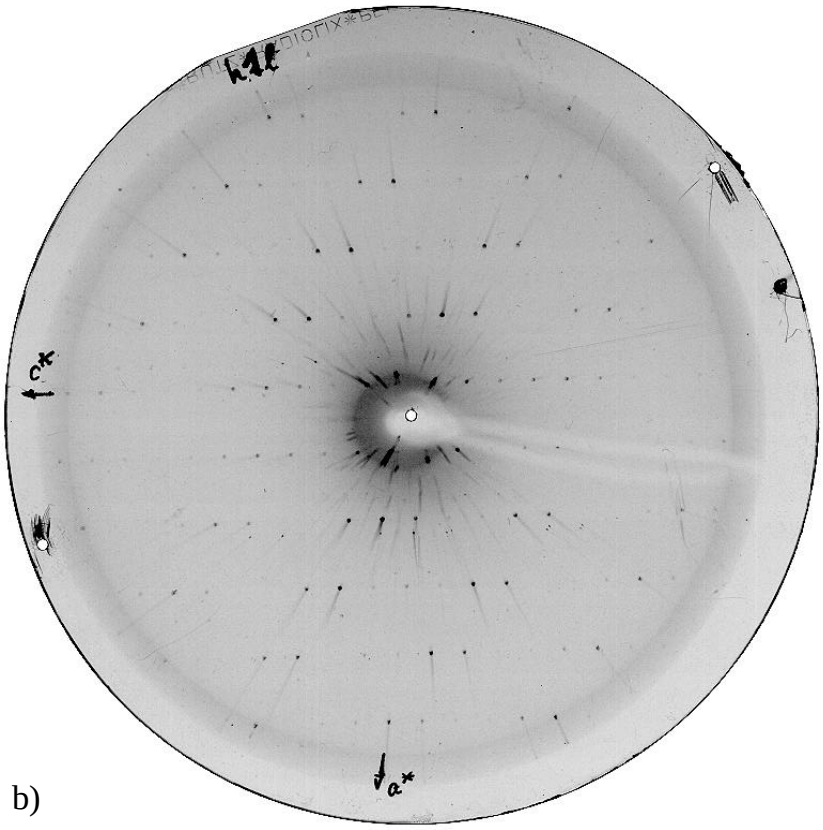
Flächenindizes h k l	Zentraldistanz (µm)
0 1 0	55
0 -1 0	112
0 0 1	40
0 0 -1	32
29 -39 -3	76
11 10 -15	78
28 5 -1	90
-49 -29 23	83
-8 10 1	56
-21 -18 20	103
-10 -7 -4	74
1 -1 1	55
-6 39 -21	51

Abbildung 3.3 mit Tabelle Gestalt der untersuchten K_2UTe_3-Einkristalle, Zentraldistanzen und Flächenindizes



a)

Abbildung 3.4.a Buerger-Präzessionsdiagramm von K_2UTe_3 (Kristall 1), (h 0 l)-Reflexe



b)

Abbildung 3.4.b Buerger-Präzessionsdiagramm von K_2UTe_3 (Kristall 1), (h 1 l)-Reflexe

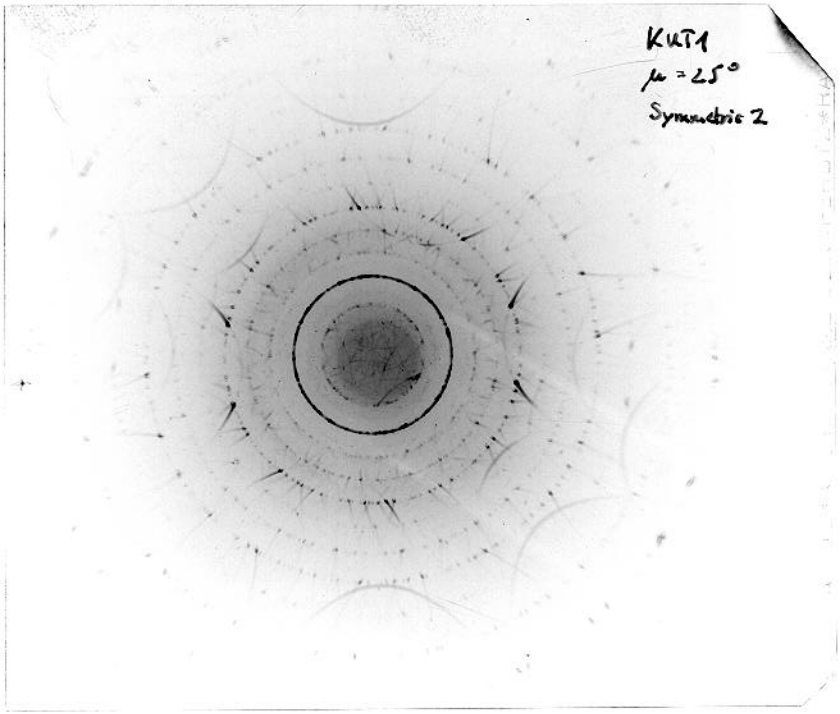


Abbildung 3.4.c Kegelachsendiagramm von K_2UTe_3 (Kristall 1). Es sind die Schichtkreise (h -1 l) bis (h 9 l) zu erkennen.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung des Kristalls 2 sind zum besseren Vergleich mit anderen Strukturen im folgenden Kapitel aufgeführt.

3.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse an zwei verschiedenen Einkristallen (Abb. 3.3) ergab die in Tabelle 3.1 (Kap. 3.2.2.1) aufgeführten Gitterparameter und als Raumgruppe C2/m. Eine Darstellung der Elementarzelle mit thermischen Ellipsoiden findet man in Abbildung 3.5.

Die Kristallstruktur ist mit derjenigen von $AlCl_3$, welches ebenfalls in der Raumgruppe C2/m kristallisiert, eng verwandt. Der $AlCl_3$-Strukturtyp läßt sich durch eine nahezu kubisch dichteste Anionenpackung beschreiben, bei der jede zweite Oktaederlückenschicht zu zwei Dritteln mit den Kationen besetzt ist. In der Stapelfolgenotation lautet die Schichtenabfolge für $AlCl_3$:

A	γ	B	α	C	β	A	γ	B	α	C	β,	A
Cl	⅔ Al, ⅓ □	Cl	□	Cl	⅔ Al, ⅓ □	Cl	□	Cl	⅔ Al, ⅓ □	Cl	□,	Cl

Alle in der $AlCl_3$-Struktur freien Oktaederlücken (□) sind in K_2UTe_3 geordnet mit Kaliumionen besetzt:

A	γ	B	α	C	β	A	γ	B	α	C	β,	A
Te	⅔ U, ⅓ K	Te	K	Te	⅔ U, ⅓ K	Te	K	Te	⅔ U, ⅓ K	Te	K,	Te

Die hier angegebene Stapelrichtung entspricht der Richtung des reziproken Gittervektors c*. Aus dieser Richtung (0 0 1) blickt man auf die Struktur in Abbildung 3.6, in der die Oktaederschichten erkennbar sind.

Die Verhältnisse der Gitterkonstanten g(K_2UTe_3)/g($AlCl_3$) sind für a, b und c nahezu gleich bzw. für β nahe bei 1 (siehe Tab. 3.1 und 3.2.b). Auch die Atomkoordinaten von K_2UTe_3 stimmen gut mit den von Troyanov [19] bestimmten Werten für die Lagen der Aluminium- und Chloridionen in $AlCl_3$ überein (s. Tab. 3.2). Man kann die Struktur von K_2UTe_3 also als Auffüllungsvariante des Aluminiumtrichloridstrukturtyps bezeichnen oder alternativ als Substitutionsvariante des Steinsalztyps betrachten (denn der $AlCl_3$-Typ gilt als Defektvariante des NaCl-Typs). Die Verzerrung in bezug auf die NaCl-Struktur wird in Abbildung 3.7 deutlich.

Tabelle 3.2.a Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{äq}$ [a)] (in pm^2) von K_2UTe_3 (Kristall 2)

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{äq}$
U	4g	0	0,16810(1)	0	139,6(7)
Te(1)	4i	0,20549(4)	0	0,21193(4)	165,0(8)
Te(2)	8j	0,25718(3)	0,31625(2)	0,21615(3)	173,9(7)
K(1)	2b	0	0,5	0	212(3)
K(2)	2c	0	0	0,5	279(4)
K(3)	4h	0	0,3455(1)	0,5	272(3)

[a)] Äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{äq}$ berechnet als $1/3[U_{22}+(U_{11}+U_{33}+2U_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$

Tabelle 3.2.b Zum Vergleich: Strukturparameter von $AlCl_3$ nach Troyanov [19] (transformiert in die Standardaufstellung, analog zu K_2UTe_3)

a	b	c	β
591,4(2) pm	1023,4(3) pm	614,8(2) pm	108,25(2) °

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 3.2.b** Strukturparameter von $AlCl_3$ nach [19]

Atom	Wyck.	x	y	z
Al	4g	0	0,1662(2)	0
Cl(1)	4i	0,2147(2)	0	0,2263(?)
Cl(2)	8j	0,2518(1)	0,32131(8)	0,2248(1)

Jedes Ion in K_2UTe_3 ist nahezu oktaedrisch von sechs Gegenionen umgeben. Die Ecken der Oktaeder um die Kalium- bzw. Urankationen werden jeweils durch zwei Te(1)- und vier Te(2)-Anionen, diejenigen um die Telluridionen durch zwei U-, ein K(1)-, ein K(2)- und zwei K(3)-Kationen bezeichnet. Alle MTe_6-Oktaeder sind ecken- und kantenverknüpft (vgl. kubisch dichteste Packung).

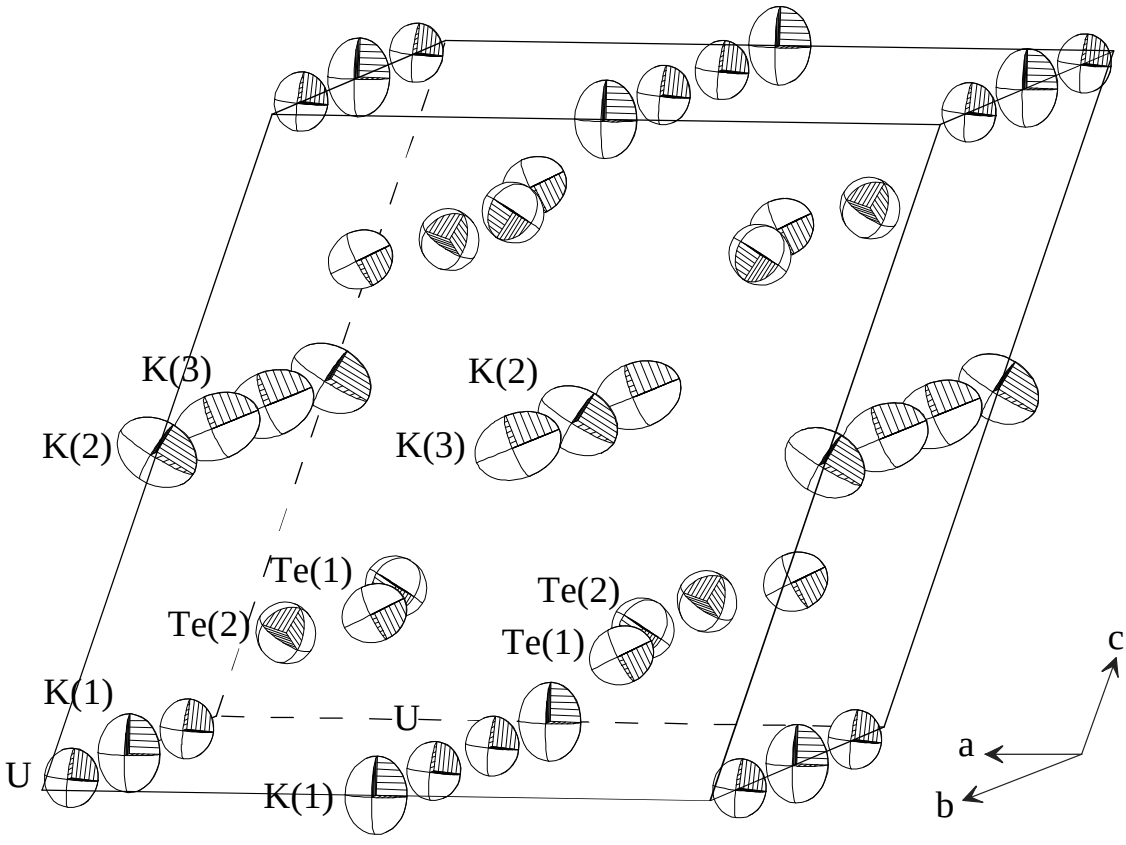


Abbildung 3.5 Elementarzelle von K_2UTe_3 mit thermischen Ellipsoiden für 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

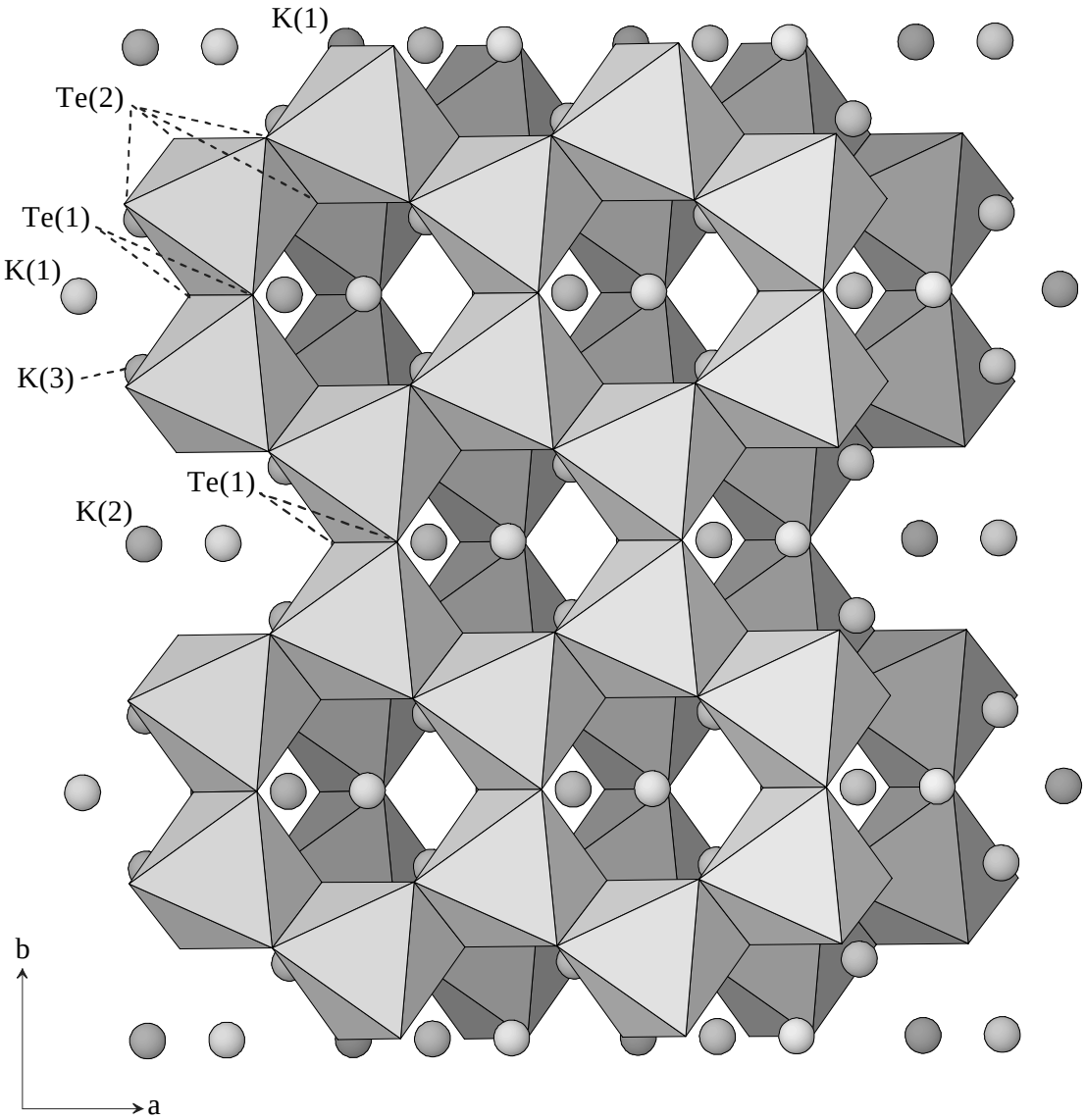


Abbildung 3.6 Ausschnitt aus der Struktur von K_2UTe_3; Darstellung von $[UTe_6]$-Oktaedern

Tabelle 3.3 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [a]) (in pm^2) von K_2UTe_3

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U	131,1(9)	129,5(9)	159(1)	0	47,7(7)	0
Te(1)	173(2)	150(2)	159(2)	0	32(1)	0
Te(2)	170(1)	188(1)	169(1)	19,6(8)	61,1(9)	-17,7(8)
K(1)	183(7)	183(7)	279(9)	0	87(6)	0
K(2)	316(9)	332(9)	219(9)	0	129(7)	0
K(3)	286(6)	266(6)	216(6)	0	11(5)	0

[a]) Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors besitzt die Form:
$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+k^2b^{*2}U_{22}+l^2c^{*2}U_{33}+2hka^*b^*U_{12}+2hla^*c^*U_{13}+2klb^*c^*U_{23})$

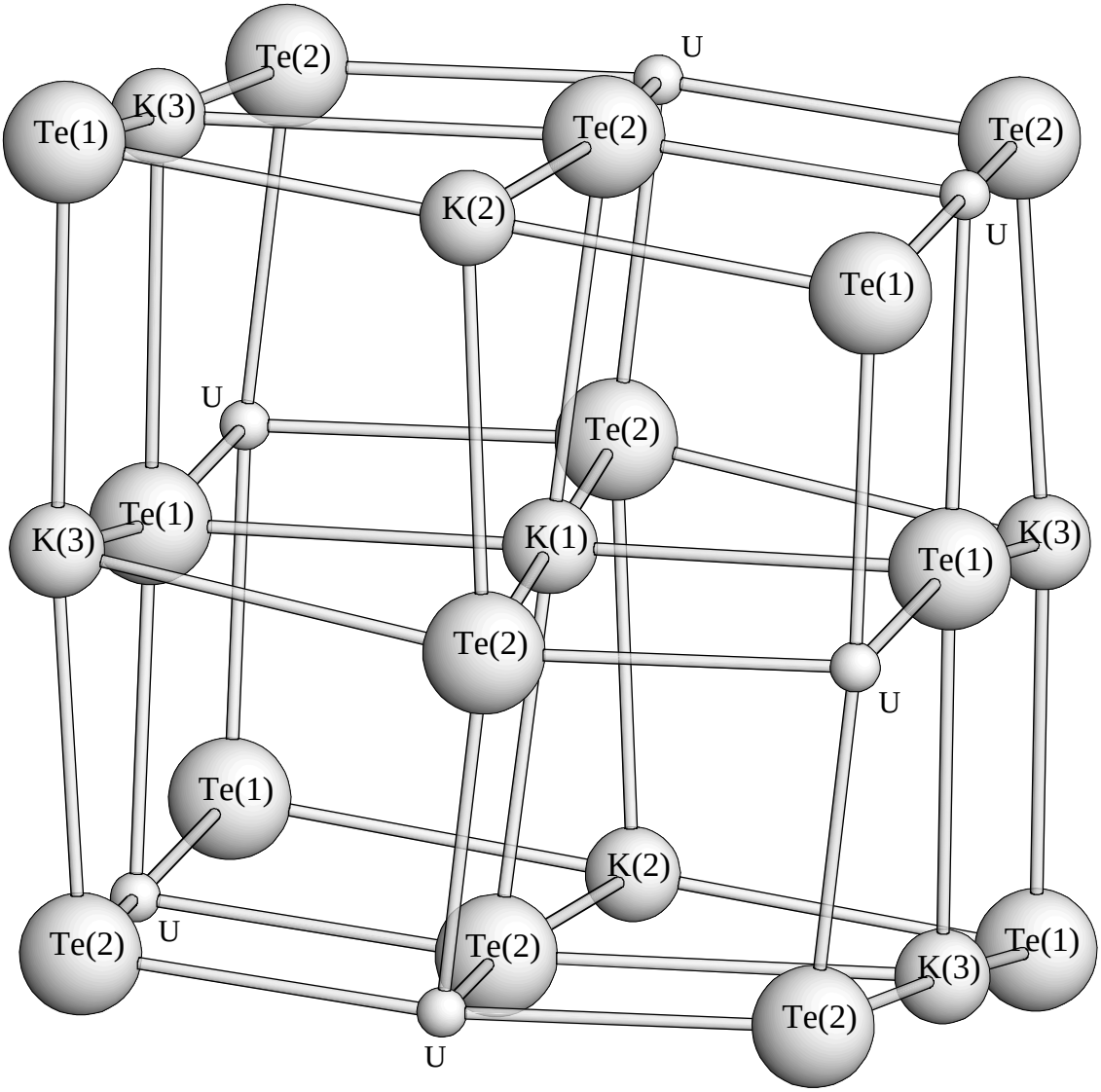


Abbildung 3.7 Darstellung der K_2UTe_3-Struktur analog zur Elementarzelle von NaCl

Die interatomaren Abstände stimmen mit den Oxidationsstufen +IV für Uran und -II für Tellur überein (siehe Tab. 3.4). Die Te—Te-Abstände sind meist dem doppelten Ionenradius eines Te^{2-}-Ions (442 pm für die Koordinationszahl 6 [20]) sehr ähnlich. Hierbei sind zwei Ausnahmen zu bemerken:

Die beiden kürzesten Te—Te-Abstände 403,95(7) bzw. 408,41(5) pm entsprechen den Kanten, über welche die [UTe_6]-Oktaeder miteinander verknüpft sind (siehe Abb. 3.8). Nach den Paulingschen Regeln ist hierfür die elektrostatische Abstoßung der hochgeladenen U^{4+}-Kationen verantwortlich.

Tabelle 3.4 Kürzeste und gemittelte interatomare Abstände in K_2UTe_3 in pm

U—Te(2)	307,39(3)	2×	Te(1)—Te(1)	403,95(7)	1×
U—Te(2)	307,94(3)	2×	Te(1)—Te(2)	440,71(3)	3×
U—Te(1)	308,55(3)	2×	Te(1)—Te(2)	440,43(3)	2×
K(1)—Te(1)	339.32(4)	2×	Te(1)—Te(2)	453,57(4)	2×
K(1)—Te(2)	342,39(4)	4×	Te(1)—Te(2)	441,14(4)	3×
K(2)—Te(1)	335,91(4)	2×	Te(2)—Te(2)	408,41(5)	1×
K(2)—Te(2)	362,51(3)	4×	U—Te	307,96(3)	
K(3)—Te(2)	341,73(9)	2×	K(1)—Te	341,37(4)	
K(3)—Te(1)	353,61(9)	2×	K(2)—Te	353,64(3)	
K(3)—Te(2)	366,10(3)	2×	K(3)—Te	353,81(7)	

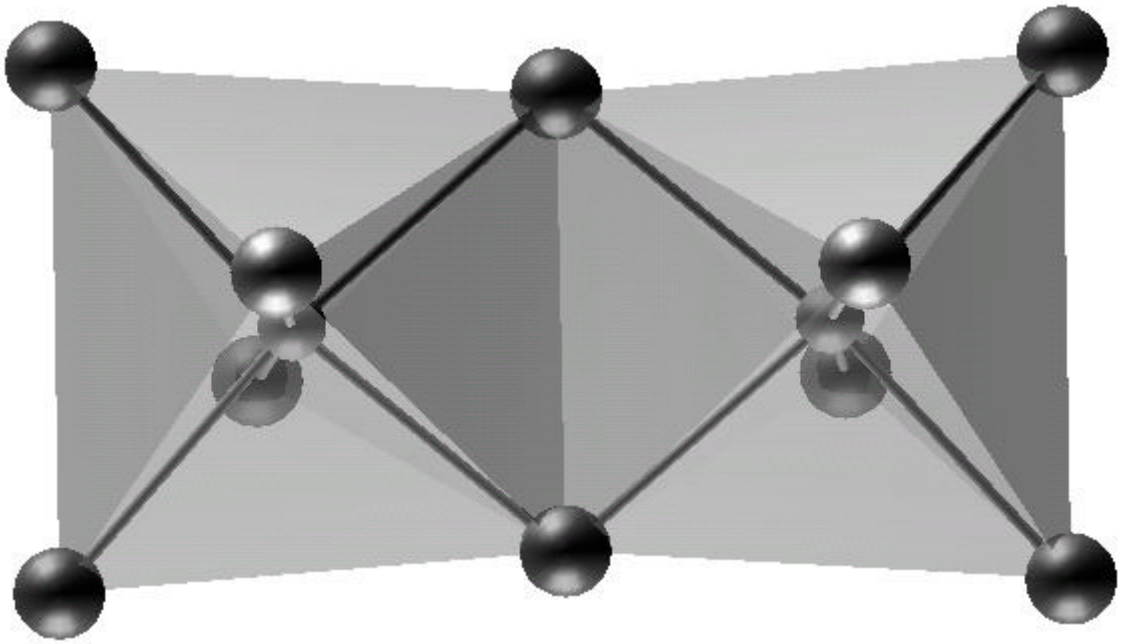


Abbildung 3.8 Kantenverknüpfte $[UTe_6]$-Oktaeder
Wird die gemeinsame Kante durch Te(1)-Ionen festgelegt, so beträgt deren Abstand 403,95(7) pm. Liegen Te(2)-Ionen auf der gemeinsamen Kante, so beträgt deren Abstand 408,41(5) pm.

Unter den Chalkogenen neigt besonders Tellur zur Ausbildung homonuklearer Bindungen mit Bindungslängen zwischen der einer Einfachbindung (271 pm im Diphenylditellurid [21]) und einer van-der-Waals-Wechselwirkung (412 pm [22]). Dies zeigt sich in einem feinskaligen Abstandsspektrum in Telluriden und erschwert erheblich die Bestimmung der Oxidations-

stufen für die Actionoidkationen in Actinoidtelluriden, wie z.B. UTe_2, U_2Te_5, UTe_3, $U_{0,9}Te_3$ [23], [24], [25]. Auch die ternären Alkalimetallactinoidtelluride unterliegen dieser Problematik. So sind die drei bisher in der Literatur bekannten Alkalimetallactinoidtelluride $CsTh_2Te_6$ [26], KTh_2Te_6 [27] und $CsUTe_6$ [17] sämtlich polyanionische Verbindungen, in denen interatomare Te—Te-Abstände von 300 bis 350 pm vorkommen. In K_2UTe_3 hingegen werden solche kurzen interatomaren Abstände nicht beobachtet, denn die anionische Teilstruktur besteht rein aus Te^{2-}-Ionen, so daß eine formale Ladungszuordnung hier möglich ist.

Die K(1)-Ionen besetzen mit den U-Ionen zusammen jeweils dieselben Oktaederlückenschichten. Ihre Koordinationspolyeder sind untereinander kantenverknüpft (siehe Abb. 3.6). Die Ionenradien von Kalium bzw. Uran in den hier vorliegenden Oxidationsstufen +I bzw. +IV sind 138 pm bzw. 89 pm für die Koordinationszahl 6 [20]. Durch die kleineren Uranionen wird ein geringerer Abstand der Tellurschichten in Stapelrichtung c* vorgegeben (siehe Abb. 3.9), so daß auch für K(1) ein kürzerer mittlerer K—Te-Abstand resultiert als für K(2) und K(3) (vgl. Tab. 3.4).

Die Stapelung der Oktaederschichten in c*-Richtung (Abb. 3.9.a) besitzt einen topologischen Bezug zur Morphologie der K_2UTe_3-Kristalle:

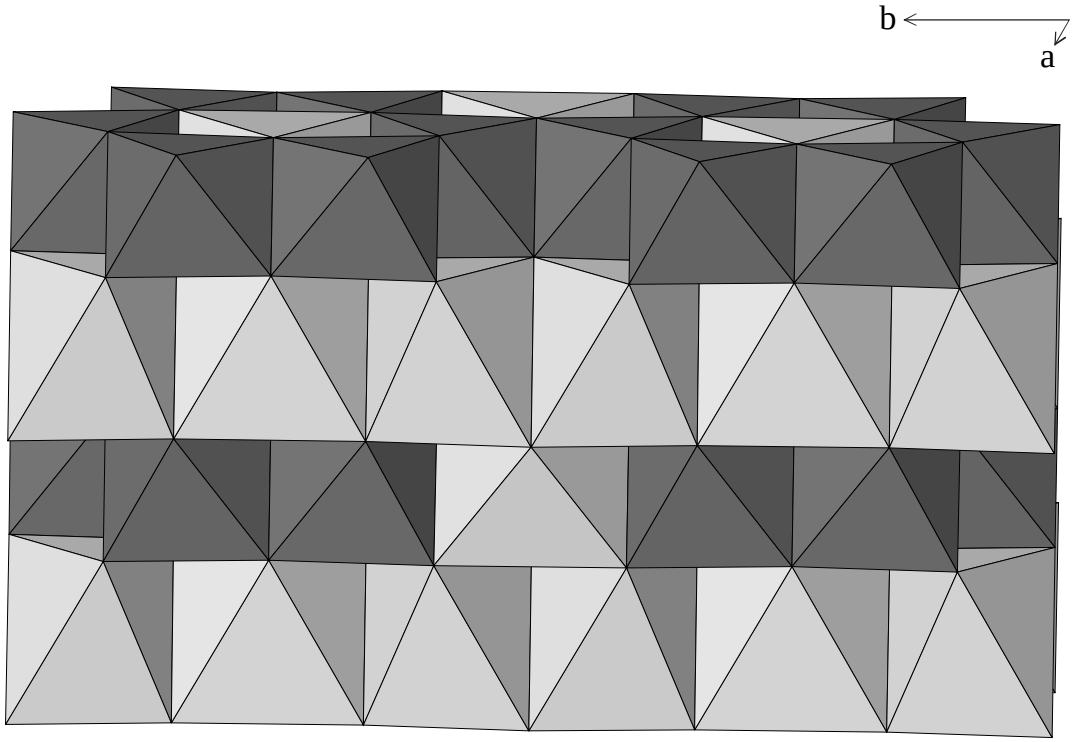


Abbildung 3.9.a Stapelung der Oktaederschichten in K_2UTe_3;
$[UTe_6]$-Oktaeder sind dunkel, $[KTe_6]$-Oktaeder hell dargestellt.

Wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist, sind die Flächen senkrecht zu c* mit den Millerschen Indizes (0 0 1) und (0 0 -1) stets gut ausgebildet. Die Kristalle stellen Säulen längs c* dar. Es handelt sich aber nicht um eine Schichtstruktur, weil hier keine Netze gleichnamig geladener Ionen aneinander angrenzen. Es bilden sich auch i.a. keine plättchenförmigen Kristalle mit kleinem Verhältnis der Dicke zur Breite, und die Substanz besitzt keine, für Schichtstrukturen typische, schmierige Beschaffenheit, welche durch das Übereinandergleiten von Schichtpaketen verursacht wird.

In der Topologie der elektrischen Nullpotentialflächen (POPS, allg. Erläuterungen in Kap. 1.3.3.2) treten die Unterschiede der Oktaederschichten noch deutlicher zutage (Abb. 3.9.b):

In den nur mit Kalium besetzten Oktaederschichten befinden sich die Kationen in positiven Potentialblasen, welche zu Paaren verbunden sind. Die Blasen sind von einem Raum negativen Potentials umgeben, welcher sich in der a-b-Ebene endlos ausbreitet.

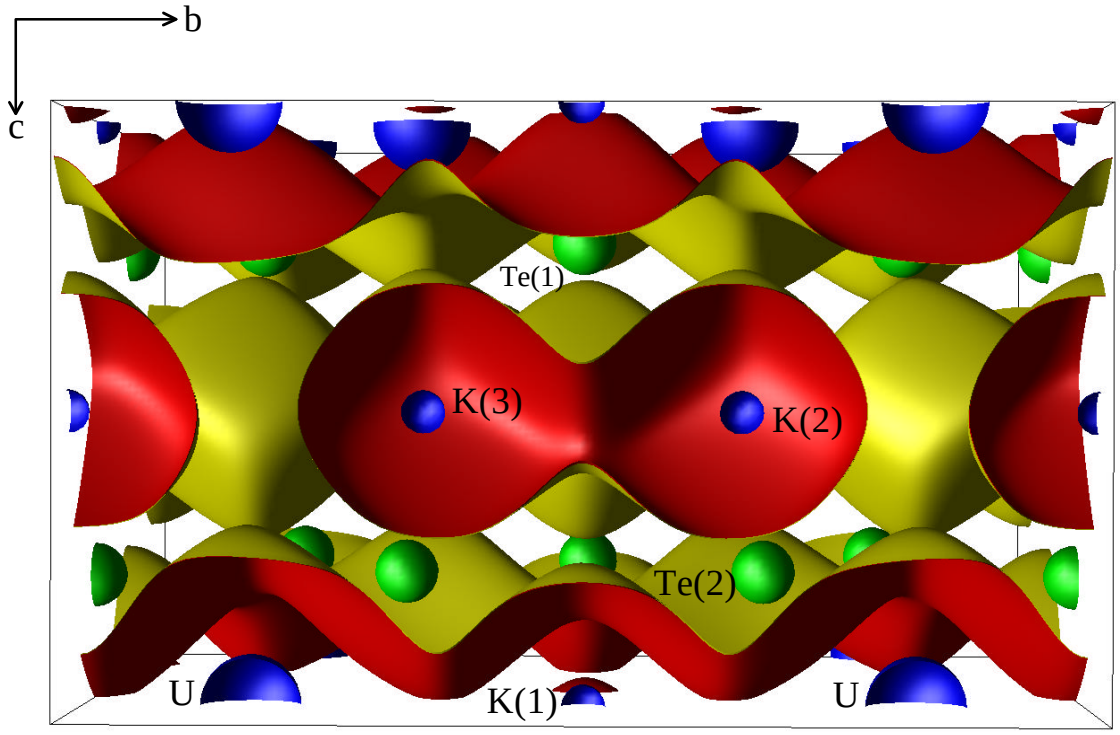


Abbildung 3.9.b Nullpotentialflächen in K_2UTe_3;

Kationen sind blau, Anionen grün, die den positiven Potentialraum begrenzende Seite der POPS ist jeweils rot, die den negativen Potentialraum begrenzende Seite gelb dargestellt. Uranionen sind, trotz des kleineren Ionenradius, aufgrund der höheren Ladung im Schaubild größer beschrieben als Kaliumionen.

Anders verhält es sich mit den Uran- und Kalium-Ionen in den gemischt besetzten Oktaederschichten. Hier liegen die Kationen in einem zusammenhängenden positiven Potentialraum, welcher durch die gewellte Nullpotentialfläche in den Richtungen c* und -c* begrenzt, in der a-b-Ebene aber unendlich ausgedehnt ist.

Die unterschiedlichen Topologien der Potentialräume sind auf die differierenden Ladungen der Kationen zurückzuführen. (Zur Berechnung der POPS wurde eine Korrktur der Ionenladungen nach Gl. 3.3, Kap. 3.2.4 durchgeführt.) Die hochgeladenen Uranionen bewirken eine gewisse Zweidimensionalität der Struktur, welche man im voraus nicht erwarten würde.

Die Verbindung Na_2ZrS_3 nimmt nach Lissner und Schleid [29] ebenfalls eine aufgefüllte $AlCl_3$-Struktur mit der Raumgruppe C2/m ein. Hier soll jedoch eine der Natriumlagen eine Teilbesetzung mit Zirkonium aufweisen. Es handelt sich um die dem K(1)-Ion analoge Position in den durch Uran teilbesetzten Oktaederlückenschichten. Die korrekte Formel für Na_2ZrS_3 lautet nach Lissner und Schleid dann $Na_{2-x}Zr_{1+x}S_3$ mit $x = 0{,}0875$. Für K_2UTe_3 konnte eine solche Nichtstöchiometrie nicht festgestellt werden. Wie die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen zeigen, sind die sechs unterschiedlichen kristallographischen Positionen jeweils von Atomen nur eines Elements besetzt. Die röntgenographische Untersuchung stöchiometrischer Ansätze mit den Edukten K_2Te_3 und Uran im Molverhältnis 1:1 sowie Dichtemessungen (Tab. 3.1) und die chemische Analyse mittels EFA, ICP-OES und ICP-MS (s. Kap. 3.2.1.1) bestätigen die Formel K_2UTe_3.

3.2.3 Zur Existenz der Verbindungen „Na_2UTe_3“ und „Cs_2UTe_3“

Die Verbindungen „Na_2UTe_3“ und „Cs_2UTe_3“ konnten mit Synthesetechniken wie sie für K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3 erfolgreich waren nicht dargestellt werden. Dies führte zur grundsätzlichen Frage nach ihrer Existenz. Versuche zur Synthese von „Na_2UTe_3“ führten bei stöchiometrischem Ansatz der Edukte Na_2Te, U und Te nach röntgenographischen Untersuchungen zur Bildung von $U_{0,9}Te_3$ und $NaTe_3$ (Temperaturprogramm in Abb. 3.10). Daraus läßt sich schließen, daß „Na_2UTe_3“, zumindest bei Raumtemperatur, nicht stabil ist.

Für die Synthese von „Cs_2UTe_3“ wurden analog zu K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3 die Edukte Cs_2Te_3 und Uran im Verhältnis 1:1 angesetzt (Temperaturprogramm wie bei Rb_2UTe_3, s. Abb. 3.2) . Das Pulverbeugungsdiagramm zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit denjenigen von K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3. Es konnten mit röntgenographischen Methoden auch keine anderen Verbindungen identifiziert werden. „Cs_2UTe_3“ existiert also (bei Raumtemperatur) wahrscheinlich nicht oder zumindest nicht im gleichen Strukturtyp wie K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3.

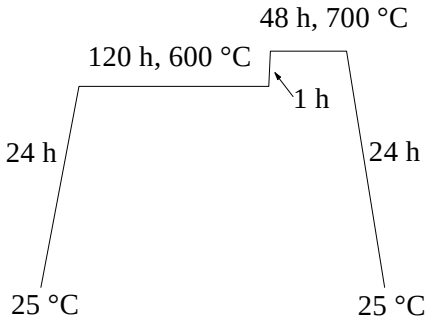


Abbildung 3.10 Temperaturprogramm für den Versuch zur Synthese von „Na_2UTe_3“

3.2.4 Der Einfluß der Ionenradien auf die Stabilität der Vertreter des Li_2MnO_3-Strukturtyps

Die einzige bisher bekannte, isotyp zu K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3 kristallisierende Verbindung ist Li_2MnO_3 [28] (Strukturparameter im Anhang A.3.1.2). Daher wird im Folgenden die Bezeichnung Li_2MnO_3-Strukturtyp verwendet.

In Tabelle 3.5 sind die Radienquotienten der verschiedenen, z.T. hypothetischen, Vertreter des Li_2MnO_3-Strukturtyps aufgeführt. Ein Vergleich mit den Grenzradienquotienten kann hier nur beschränkt Anwendung finden, da in diesen Strukturen verzerrte Oktaeder vorliegen.

Der Quotient $r(U^{4+})/r(Te^{2-})$ liegt z.B. unter 0,414; es sollte also eine tetraedrische Umgebung günstiger sein, als eine oktaedrische. Für die Stabilität der zu K_2UTe_3 isotypen Verbindungen ist offensichtlich der Alkalimetallkationenradius von Bedeutung.

Tabelle 3.5 Radienquotientenvergleich im Li_2MnO_3-Strukturtyp

Verbindung	Ionen	Radienquotient [a])
K_2UTe_3	K^+/Te^{2-}	0,624
	U^{4+}/Te^{2-}	0,403
„Na_2UTe_3“	Na^+/Te^{2-}	0,462
Rb_2UTe_3	Rb^+/Te^{2-}	0,688
„Cs_2UTe_3“	Cs^+/Te^{2-}	0,756
Li_2MnO_3	Li^+/O^{2-}	0,543
$Na_{2-x}Zr_{1+x}S_3$ [18]	Na^+/S^{2-}	0,554
	Zr^{4+}/S^{2-}	0,391
$AlCl_3$	Al^{3+}/Cl^-	0,298
Koordinationspolyeder	Strukturtyp	Grenzradienquotient
Würfel	CsCl	>0,732
Oktaeder	NaCl	0,414 bis 0,732
Tetraeder	ZnS	<0,414

[a]) Radien der jeweiligen Ionen mit der Koordinationszahl 6 (nach Shannon [20])

Dies zeigt sich in Abbildung 3.11: Stabile Vertreter dieses Strukturtyps liegen alle in einem bestimmten Bereich des Radienquotienten $r(A^+)/r(X^{2-})$, während die (wahrscheinlich) nicht existierenden Verbindungen „Na_2UTe_3“ und „Cs_2UTe_3“ die Grenzen dieses Bereichs markieren.

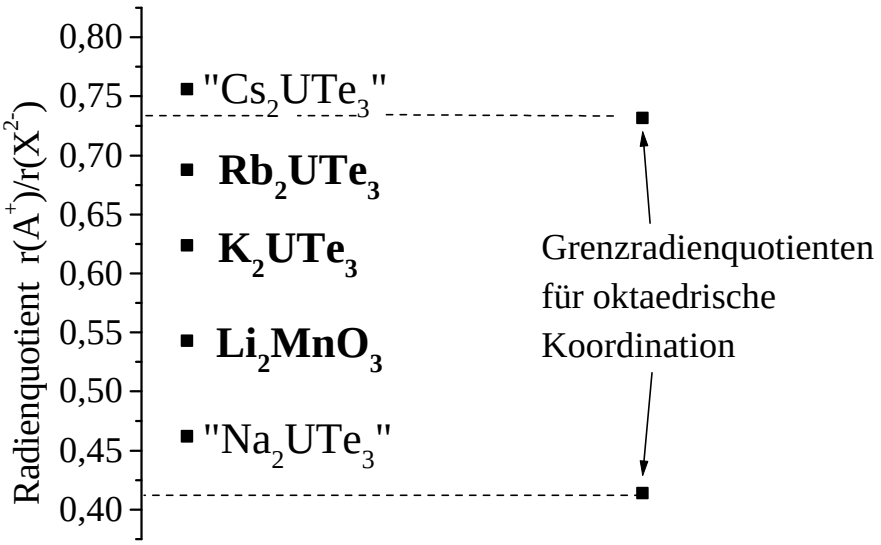


Abbildung 3.11 Die Verbindungen A_2MX_3 im Li_2MnO_3-Strukturtyp nach steigendem Radienquotient $r(A^+)/r(X^{2-})$; Stabile Vertreter sind fett gedruckt.

Für die Verbindungen K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3 kann aufgrund der unterschiedlichen Schmelzpunkte ein qualitativer Vergleich der Stabilitäten angestellt werden. Die Werte wurden aus DTA-Messungen über einen Temperaturbereich von 20 bis 1100 °C ermittelt. In beiden Fällen wurde jeweils nur ein Signal sowohl in der Aufheiz-, wie in der Abkühlphase detektiert. Die aus den Peaks der Aufheizkurven erhaltenen Temperaturen werden als Temperaturpunkte kongruenten Schmelzens interpretiert:

$$T_{Schm.}(K_2UTe_3) = (1002\pm4)\ °C$$
$$T_{Schm.}(Rb_2UTe_3) = (625\pm8)\ °C.$$

Hieraus ist zu schließen, daß K_2UTe_3 eine höhere thermodynamische Stabilität besitzt als Rb_2UTe_3.

Um einen Vergleich mit Li_2MnO_3 zu ermöglichen, wurden die Madelungenergien (MAPLE, Madelung part of lattice energy) und Madelungfaktoren (Madelungkonstanten) (MF) von K_2UTe_3 und Li_2MnO_3 berechnet. Hierzu diente das Programm COUPOT [50]. Die Madelungenergien enthalten die Gittermetrik der Strukturen und sind daher für einen Vergleich so unterschiedlicher Verbindungen weniger geeignet. Die Referenzlängen R der in dieser Arbeit angegebenen Madelungfaktoren sind die kleinsten interatomaren Abstände in der jeweiligen Struktur.

Als Ionenladungen für die Potentialberechnungen wurden nicht die ganzzahligen Ladungszahlen, sondern korrigierte Ionenladungen verwendetet. Bei ternären Verbindungen, insbesondere bei solchen mit erheblichem kovalenten Bindungsanteil, ist eine Ladungskorrektur erforderlich, weil sonst die Coulombenergien verschiedener Verbindungen relativ zueinander verfälscht werden. Auch die Topologien der Nullpotentialflächen sind bei ternären Verbindungen vom Ladungsverhältnis der Ionen abhängig (Nullpotentialflächen von K_2UTe_3 in Kap. 3.2.2.2). Zur Korrektur der Ionenladungen wurde folgendes Modell entwickelt, welches eine Verallgemeinerung der von Beyer [50] verwendeten Formel für die Ladungskorrektur ternärer Verbindungen mit 1:1:1-Stöchiometrie und zwei anionischen Komponenten darstellt:

Für eine Verbindung der Formel $\overset{q_M}{M}_{\nu_M}\ \overset{q_A}{A}_{\nu_A}\ \overset{q_X}{X}_{\nu_X}$ mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_M, ν_A, ν_X, den formalen Oxidationszahlen q_M, q_A, q_X und den Elektronegativitäten EN (nach Allred und Rochow [60]) ist

$$q_M^* = \frac{-\nu_X q_X}{\nu_M} \cdot \frac{\nu_M q_M \cdot \left[EN(X) - EN(M)\right]}{\nu_M q_M \cdot \left[EN(X) - EN(M)\right] + \nu_A q_A \cdot \left[EN(X) - EN(A)\right]}$$

(Gl. 3.3)

die korrigierte Ladung des Ions M.

Damit die Gleichung Gültigkeit hat, müssen M und A Kationen und X ein Anion oder M und A Anionen und X ein Kation sein. Die Oxidationsstufe von X wird zunächst als Ladung q_X^* festgehalten. Die erhaltenen korrigierten Ladungen können nun so normiert werden, daß chemisch sinnvolle Werte entstehen.

Als Beispiel diene die Verbindung K_2UTe_3: Aus Gleichung 3.3 resultieren die korrigierten Ladungen

$$q_K^* = +1{,}22 \qquad \text{und} \qquad q_U^* = +3{,}56$$
$$\text{mit festem } q_{Te}^* = -2 \ .$$

Um eine sinnvolle Ladung für das Kaliumion zu erhalten und den tatsächlichen Verhältnissen näher zu kommen, normiert man auf den Wert

$$q_K^* = +1 \ .$$

Damit ergeben sich die Ladungen der anderen Ionen zu

$$q_U^* = +2{,}92 \qquad \text{und} \qquad q_{Te}^* = -1{,}64 \ .$$

Bei der Potentialberechnung wird ein rein ionisches Modell vorausgesetzt. Den kovalenten Bindungsanteilen, die bei K_2UTe_3 und Li_2MnO_3 sicherlich verschieden stark ausgeprägt sind, kann auch durch die Ladungskorrektur nicht vollständig Rechnung getragen werden. Ein qualitativer Vergleich ist jedoch möglich. Obwohl die Gitterenergien von K_2UTe_3 und Li_2MnO_3 sehr unterschiedlich sind, kann also mit Hilfe der Madelungfaktoren eine Angabe über die Stabilität des Li_2MnO_3-Strukturtyps für die Radienquotienten $r(K^+)/r(Te^{2-})$ und $r(Li^+)/r(O^{2-})$ gemacht werden (Tab. 3.6). Dies gilt nicht für die Verbindung Rb_2UTe_3, solange die zur Potentialberechnung notwendigen genauen Atomkoordinaten nicht zur Verfügung stehen.

Tabelle 3.6 Madelungenergien (MAPLE), Madelungfaktoren MF und Referenzlängen von K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3.

	MAPLE (10^3 kJ/mol)	MF	R (pm)
K_2UTe_3	6,77	15,0	307,4
Li_2MnO_3	11,7	15,9	189,9

Die Madelungfaktoren zeigen, daß in dem durch K_2UTe_3 und Li_2MnO_3 definierten Gebiet des Radienquotienten keine bedeutende Änderung der Stabilität stattfindet.

Zusammenfassend ermöglicht die Betrachtung der Schmelzpunkte von K_2UTe_3 und Rb_2UTe_3, der Madelungfaktoren von K_2UTe_3 und Li_2MnO_3 sowie die Berücksichtigung der Nichtexistenz von „Na_2UTe_3“ und „Cs_2UTe_3“ die Aufstellung eines ungefähren Stabilitätsprofils für den Li_2MnO_3-Strukturtyp in Abhängigkeit des Radienquotienten $r(A^+)/r(X^{2-})$.

Der Frage nach der Existenz der homologen Chalkogenide A_2US_3 und A_2USe_3 wurde bisher noch nicht nachgegangen. Aufgrund der Tatsache, daß keine außergewöhnlichen Bindungsverhältnisse in der Tellurteilstruktur vorliegen, sind Sulfide und Selenide als Vertreter des Li_2MnO_3-Strukturtyps denkbar. Die Ionenradienquotienten $r(A^+)/r(X^{2-})$ für X = S, Se sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
S^{2-}	**0,554**	0,750	0,826	0,908
Se^{2-}	**0,515**	**0,697**	0,767	0,843

Nach den Radienquotientenverhältnissen (Abb. 3.11) ist die Existenz von Na_2US_3, Na_2USe_3 und K_2USe_3 möglich.

3.3 Alkalimetallurantelluride vom Typ AU_2Te_6

3.3.1 Die Synthese und Charakterisierung von KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6

Die Verbindungen des Typs AU_2Te_6 wurden in stöchiometrischen Ansätzen der Edukte A_2Te_3, Te und U ohne Verwendung eines Flußmittels dargestellt. Mit Schmelzflußreaktionen konnte die Bildung dieser Verbindungen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, weil die sich bildenden Kristalle stets dünne Folien darstellten, die zur Strukturanalyse unbrauchbar waren. Ebenso bereitete die Isolierung der Kristalle aus den Schmelzreguli Schwierigkeiten, da sich kein gut geeignetes Lösungsmittel zur Extraktion des Flußmittels finden ließ. Daher konnte die Zusammensetzung der folienartigen Kristalle nicht ermittelt werden. Notdürftige Ergebnisse bei der Extraktion hatte man mit absolutiertem N,N-Dimethylformamid (DMF), wobei der Extraktionsvorgang stets rechtzeitig unterbrochen werden mußte, um zu verhindern, daß das Produkt angegriffen wird. Flüssiger Ammoniak erwies sich als ungeeignet, da es sich bei den Zielsubstanzen um Polytelluride handelt (siehe Kap. 3.2.1).

Allgemeine Angaben zur Synthesetechnik sind bereits in Kap. 3.1 gemacht worden. Zur Darstellung der Verbindungen AU_2Te_6 wurden verschiedene Arten der Temperaturführung erfolgreich verwendet. Darunter befindet sich auch ein Temperaturprogramm, in dessen Verlauf die Produkte gänzlich aufgeschmolzen wurden. Eine der Synthesemöglichkeiten schließt hingegen ein zeitaufwendiges Temperaturprogramm ein, welches für die ersten Versuche zur Darstellung von KU_2Te_6 verwendet wurde (Abb. 3.12.a). Man erreicht durch das langsame Abkühlen vollständige Reaktion und gute Kristallinität des Produktes. Die nicht erfolgreichen Versuche zur Synthese von „NaU_2Te_6“ wurden nach den Temperaturprogrammen b) bzw. c) und d) (Abb. 3.12) durchgeführt. Die nach b) behandelten Präparate RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6, wurden im Anschluß an dieses Programm in der Ar-Handschuhbox fein gemahlen und mit einem Handpreßwerkzeug zu streichholzförmigen Preßlingen ($1 \times 1 \times 3$ mm^3) verarbeitet, welche, eingeschmolzen in evakuierten Kieselglasampullen, 8 Tage lang bei 800 °C getempert und sodann innerhalb einiger Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Durch diese

Behandlung erreicht man gute Kristallinität und ggf. Vervollständigung der chemischen Reaktion. Da es sich bei den Verbindungen AU_2Te_6 um tellurreiche Polytelluride handelt, kann man die Proben, im Anschluß an Programm d), kurzzeitig in evakuierten Kieselglasampullen durch Aufschmelzen homogenisieren, ohne daß es zu Reaktionen mit dem SiO_2 der Ampulle kommt. Die so erhaltenen Schmelzreguli konnten stets sehr leicht von der Ampullenwand abgelöst werden.

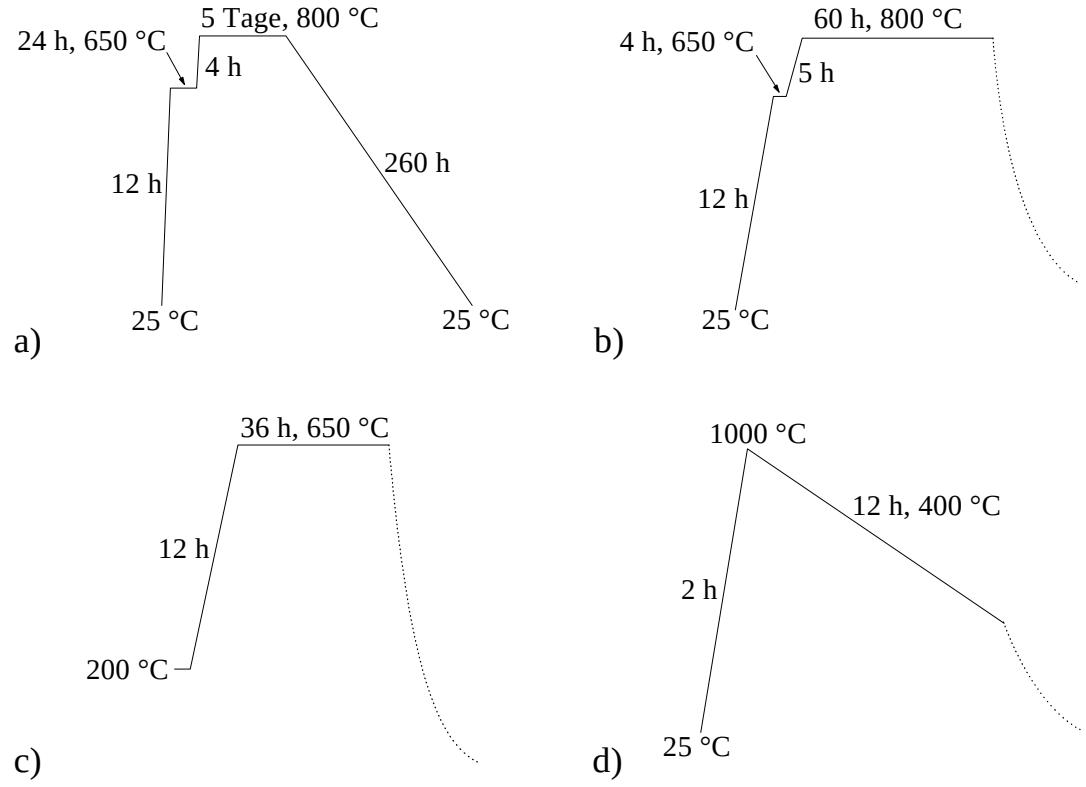


Abbildung 3.12 Temperaturprogramme zur Synthese der Alkalimetallurantelluride des Typs AU_2Te_6:

a) zur Synthese von KU_2Te_6

b) Vorreaktion zur Synthese von RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6; nachfolgendes Tempern der gepreßten Proben für 8 Tage bei 800 °C

c) + d) zur Synthese von AU_2Te_6 (A = (Na,) K, Rb, Cs)

Durch differenzthermoanalytische Untersuchungen der reinen Verbindungen AU_2Te_6 wurden deren Schmelztemperaturen zu den in Tabelle 3.7 aufgeführten Werten bestimmt (experimentelle Angaben in Kap. 1.1.4).
Im Rahmen der Experimente mit Schmelzreaktionen wurde überdies festgestellt, daß auch die Verbindungen AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs), so wie K_2UTe_3, möglicherweise eutektische Zusammensetzungen mit K_2Te_3 im Molverhältnis 1:1 bilden, da man bei diesen Gemischen jeweils nur ein thermisches Signal im Temperaturbereich zwischen 360 und 425 °C beobachtet (s. Tab. 3.7).

Tabelle 3.7 Ergebnisse der Differenzthermoanalyse der reinen Verbindungen AU_2Te_6 und von Gemischen mit A_2Te_3 als Flußmittel; Angaben in °C für Signale in der Aufheizphase

Zusammensetzung der Probe	Extr. Onset	Peak	Meßbereich
KU_2Te_6	943	956(4)	20 - 1070
RbU_2Te_6	945	956(2)	20 - 1100
CsU_2Te_6	932	948(4)	20 - 1050
1/2 KU_2Te_6 + 1/2 K_2Te_3	418	423(2)	20 - 650
1/2 RbU_2Te_6 + 1/2 Rb_2Te_3	416	423(4)	20 - 700
1/2 CsU_2Te_6 + 1/2 Cs_2Te_3	341	362(6)	20 - 500
5/8 RbU_2Te_6 + 3/8 Rb_2Te_3		371, 394	20 - 500
zum Vergleich: Schmelztemperaturen der reinen Flußmittel [a)]			
K_2Te_3	419	432(2)	
Rb_2Te_3	404	419(4)	
Cs_2Te_3	387	398(4)	

[a)] Die Bestimmung der Schmelztemperaturen ist in Kap. 1.1.4 beschrieben.

Auffallend ist, daß der Schmelzpunkt des Gemisches RbU_2Te_6 + Rb_2Te_3 über dem Schmelzpunkt des reinen Flußmittels Rb_2Te_3 liegt. Dies stellt die Annahme in Frage, daß es sich um ein Eutektikum oder bei der Linie RbU_2Te_6-Rb_2Te_3 um einen quasibinären Schnitt im ternären System Rb-U-Te handelt.

Wie schon erwähnt, konnten durch Schmelzflußreaktionen keine geeigneten Einkristalle erhalten werden. Dies war auch dann nicht der Fall, wenn man Reaktionsgemische mit Zusammensetzungen auf der uranreicheren Seite neben dem mutmaßlichen Eutektikum langsam abkühlen ließ. Eines dieser Gemische, 5/8 RbU_2Te_6 + 3/8 Rb_2Te_3, wurde mit Hilfe der DTA charakterisiert (Tab. 3.7). Man erhält, wie erwartet, zwei Signale (für die Eutektikale und die Liquiduskurve jeweils eins). Diese erscheinen jedoch bei deutlich niedrigeren Temperaturen, als im Fall des Gemisches RbU_2Te_6 + Rb_2Te_3.

Dieses Ergebnis ist ein Indiz dafür, daß es sich, zumindest bei $RbU_2Te_6 + Rb_2Te_3$ nicht um ein eutektisches Gemisch handelt.

Die DTA-Untersuchungen zur Verbindung NaU_2Te_6 werden nicht beschrieben. NaU_2Te_6 konnte, wie die röntgenographische Charakterisierung gezeigt hat (s.u.), im gleichen Strukturtyp ($CsTh_2Te_6$-Typ) aus den Edukten Na_2Te, U und Te nicht dargestellt werden. Die Existenz dieser Verbindung ist ungewiß.

Zur weiteren Charakterisierung wurden an KU_2Te_6-, RbU_2Te_6- und CsU_2Te_6-Pulvern Dichtebestimmungen durchgeführt. Hierzu diente das Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics. Das Pyknometer wurde als Ganzes in eine Argon-Handschuhbox der Firma Braun eingeschleust. Das Helium gelangte von außen über ein in der Wand der Argonbox installiertes Ventil zum Meßgerät. Die Einwaage der Probesubstanzen erfolgte außerhalb der Argonbox. Die luftempfindlichen Produkte befanden sich hierbei in gasdichten Septumgläschen, welche in geschlossenem Zustand in die Handschuhbox eingeschleust werden können. Die mit dem Pyknometer gemessenen Volumina ergaben die in Tab. 3.8.a angegebenen Dichtewerte.

Die röntgenographische Charakterisierung geschah anhand von Guinier-Filmaufnahmen und Pulverdiffraktogrammen, die mit dem in Kap. 1.2.1 beschriebenen Diffraktometer erstellt wurden. Hierzu wurden die Proben, zur Senkung des Absorptionskoeffizienten und Minimierung von Textureffekten, mit Kieselglaspulver im Achatmörser vermischt und fein gemahlen. Anschließend wurden Kapillarpräparate mit 0,2-mm-Kapillaren aus Kieselglas hergestellt.

Während sich die Diffraktogramme von KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6 im wesentlichen nur in der Verschiebung aufgrund der Größenunterschiede der Elementarzellen unterscheiden, weist der Ansatz „NaU_2Te_6 ein anderes Beugungsmuster auf (Abb. 3.13). Es ist auch zu erkennen, daß die „NaU_2Te_6“-Probe, trotz gleicher Synthesebedingungen, mehr amorphe Anteile enthält. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Verbindung nicht existiert, oder zumindest nicht im gleichen Strukturtyp, wie die homologen Verbindungen AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs). Eine Identifizierung anderer, bekannter Verbindungen anhand des „NaU_2Te_6“-Beugungsdiagramms gelang nicht.

Die Reflexe der Diffraktogramme von KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6 ließen sich ohne Ausnahme durch Vergleich mit einem aus Strukturdaten berechneten Pulverdiagramm der Verbindung KTh_2Te_6 [27] orthorhombisch in der Raumgruppe Cmcm indizieren. Die Verbindungen AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs) kristallisieren isotyp zu KTh_2Te_6 [27] und $CsTh_2Te_6$ [26] mit den in Tab. 3.9 aufgeführten Gitterparametern.

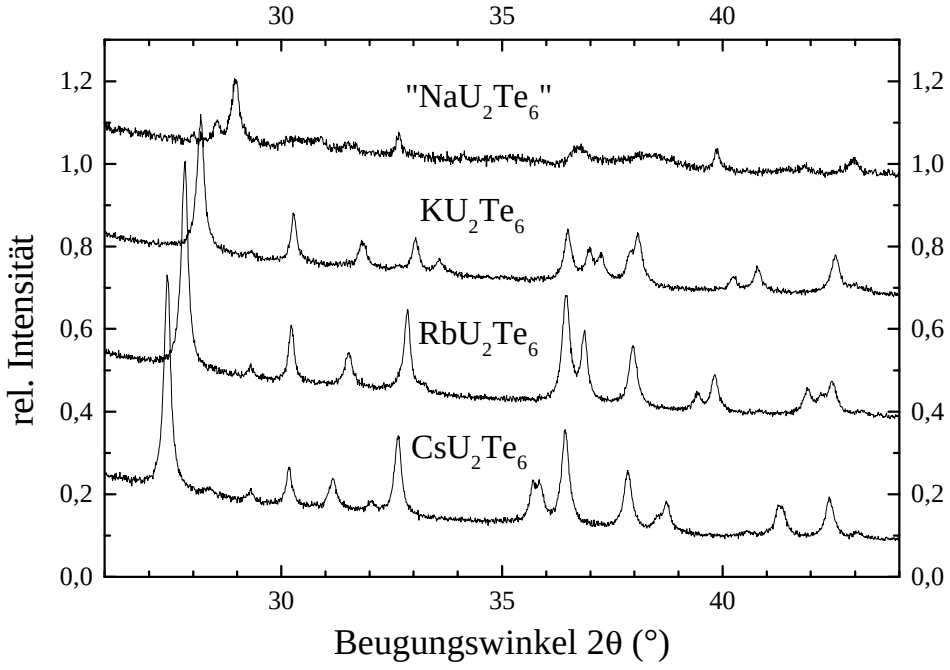


Abbildung 3.13 Pulverdiffraktogramme von „NaU_2Te_6“, KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6 (*Diffraktogrammausschnitte)*; Die Synthesebedingungen aller Präparate und die Meßzeiten aller Diffraktogramme sind gleich.

Tabelle 3.8 Gitterparameter der Verbindungen AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs)

	a (pm)	b (pm)	c (pm)
KU_2Te_6	423,86(2)	2370,3(1)	608,11(3)
RbU_2Te_6	424,75(2)	2433,8(2)	608,11(3)
CsU_2Te_6	425,32(2)	2511,0(1)	608,10(2)

Die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte mit der Rietveld-Methode. Hierzu diente das Programm WIN-RIETVELD [31]. Mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Kap. 3.3.2) erhält man für die röntgenographische Dichte die in Tabelle 3.8.a aufgeührten Werte.

Der Vergleich mit den pyknometrischen Dichten bestätigt die Zuordnung der Verbindungen AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs) zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp.

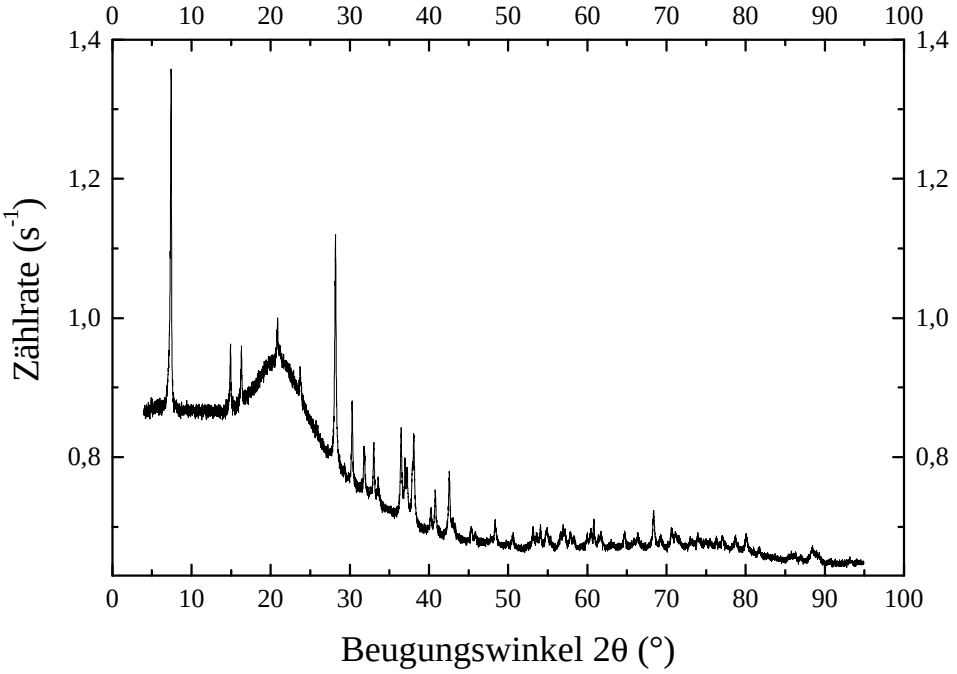


Abbildung 3.14.a Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Verbindung KU_2Te_6

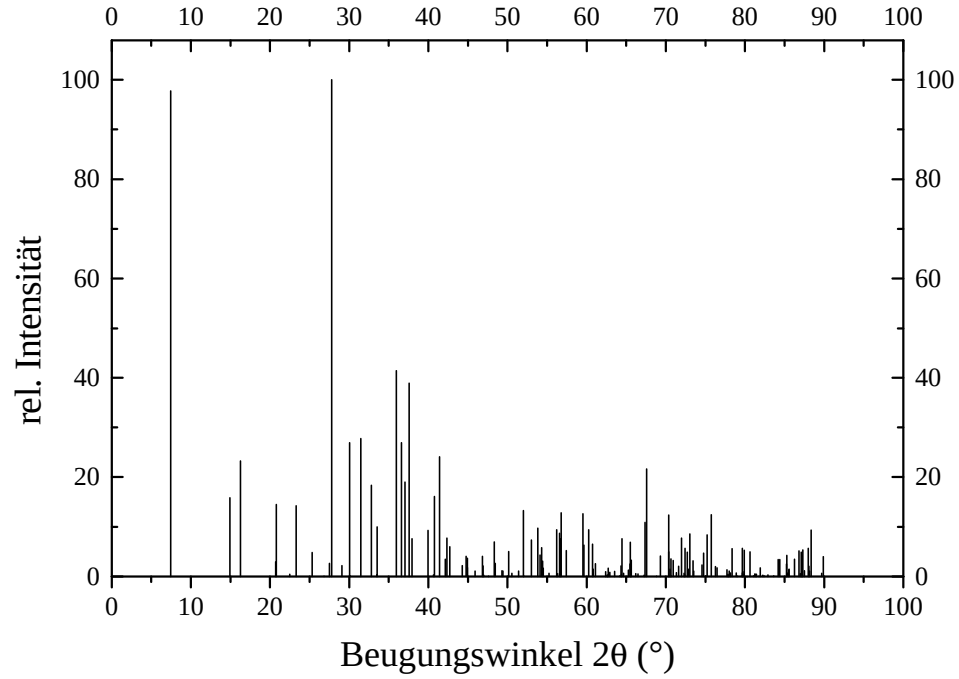


Abbildung 3.14.b Berechnetes [44] Liniendiagramm von KTh_2Te_6 [27];
Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$.

Tabelle 3.8.a Pyknometrische und röntgenographische Dichten der Verbindungen des Typs AU_2Te_6 (in gcm^{-3}); Zur Dichtemessung diente das Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics

Verbindung	pyknometrische Dichten	röntgenographische Dichten
KU_2Te_6	6,961(1)	6,9617(1)
RbU_2Te_6	6,963(1)	7,0112(1)
CsU_2Te_6	7,025(1)	7,0288(1)

3.3.2 Der $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp

Strukturbeschreibung und Diskussion

Bisher sind 7 Vertreter des $CsTh_2Te_6$-Strukturtyps bekannt: Die Alkalimetallthoriumchalkogenide ATh_2X_6 (A = K, Cs; X = Te, Se) [27] und die Alkalimetallurantelluride AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs), welche Gegenstand dieser Arbeit sind. Die Gitterparameter sind in Tabelle 3.9 aufgeführt. Genaue Atomparameter aus Strukturverfeinerungen mit Einkristalldaten existieren bislang nur für $CsTh_2Te_6$ [26] und KTh_2Te_6 [27] (Tab. 3.10.b).

Tabelle 3.9 Gitterparameter der Vertreter des CsM_2X_6-Typs (pm)

Verbindung	a	b	c	Quelle
KTh_2Te_6	435,6(1)	2370,2(7)	614,1(2)	[27]
$CsTh_2Te_6$	436,7(2)	2511,9(10)	614,0(3)	[26]
KTh_2Se_6 [a)]	414(2)	2188(4)	564(1)	[27]
$CsTh_2Se_6$ [a)]	414(5)	2388(4)	567(5)	[27]
KU_2Te_6	423,86(2)	2370,3(1)	608,11(3)	diese Arbeit [b)]
RbU_2Te_6	424,75(2)	2433,8(2)	608,11(3)	diese Arbeit [b)]
CsU_2Te_6	425,32(2)	2511,0(1)	608,10(2)	diese Arbeit [b)]

[a)] Die Zuordnung von KTh_2Se_6 und $CsTh_2Se_6$ zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp ist fragwürdig (vgl. [27] und [110]). Näheres zu KTh_2Se_6 und $RbTh_2Se_6$ findet man in Kap. 3.3.3.2.1.

[b)] Verfeinerung der Gitterparameter mit WIN-RIETVELD [31]

Tabelle 3.10.a Besetzung der kristallographischen Positionen im $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp

Atom	Wyck.	Atomkoordinaten			Besetzungskaktor
A	4c	0	y_A	1/4	0,5
M	4c	0	y_M	1/4	1
X(1)	4c	0	$y_{X(1)}$	1/4	1
X(2)	8f	0	$y_{X(2)}$	$z_{X(2)}$	1

Tabelle 3.10.b Atomkoordinaten von $CsTh_2Te_6$ [26] und KTh_2Te_6 [27];
Die Gitterparameter sind in Tabelle 3.9 aufgeführt

	y_A	y_{Th}	$y_{Te(1)}$	$y_{Te(2)}$	$z_{Te(2)}$
$CsTh_2Te_6$	0,4967(2)	0,68235(5)	0,27349(8)	0,11170(5)	0,0015(2)
KTh_2Te_6	0,4957(7)	0,67818(5)	0,27512(9)	0,10292(6)	0,0011(2)

Neueren Untersuchungen zufolge kristallisiert KTh_2Se_6, ebenso wie $RbTh_2Se_6$, jedoch in einer anderen, allerdings ähnlichen Struktur [110] (Strukturdaten im Anhang A.3.1.2). Aufgrund fehlender Strukturdaten über $CsTh_2Se_6$ [27] ist daher die Zugehörigkeit dieser Verbindung zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp ebenfalls zu bezweifeln. (Näheres in Kap. 3.3.3.2.1).

Die Raumgruppe des $CsTh_2Te_6$-Strukturtyps ist Cmcm (Nr. 63). Die Besetzung der kristallographischen Positionen ist in Tabelle 3.10.a angegeben. Hieraus resultiert die Zahl der Formeleinheiten Z = 2.

Die Kationen M sind von jeweils 8 Telluridionen in Form von zweifach überkappten trigonalen Prismen koordiniert, welche durch Verknüpfung über die Dreieckfächen zu MX_3-Säulen längs [1 0 0] gestapelt sind. Die so gebildeten überkappten trigonalen Säulen sind abwechselnd in entgegengesetzten Richtungen orientiert und um a/2 gegeneinander verschoben. Auf diese Weise bilden die Te(1)-Ionen, welche eine Kante jeder Säule definieren, die überkappenden Atome für die beiden benachbarten Prismensäulen (Abb. 3.15).

In UTe_3 sind diese Schichtpakete durch (von Anionenschichten begrenzte) van-der-Waalssche Bereiche separiert, wodurch der Charakter einer Schichtstruktur entsteht. Im $CsTh_2Te_6$-Typ hingegen befinden sich in diesen van-der-Waals-Lücken (deren Existenz dadurch verlorengeht) die Alkalimetallionen mit nahezu rhombisch prismatischer Koordinationssphäre. Die Abweichungen des Rhombus werden durch den freien Atomparameter z_X definiert. Das rhombische Prisma kommt dadurch zustande, daß angrenzende trigonale Prismen benachbarter Schichtpakete auf gleicher Höhe (in a) liegen.

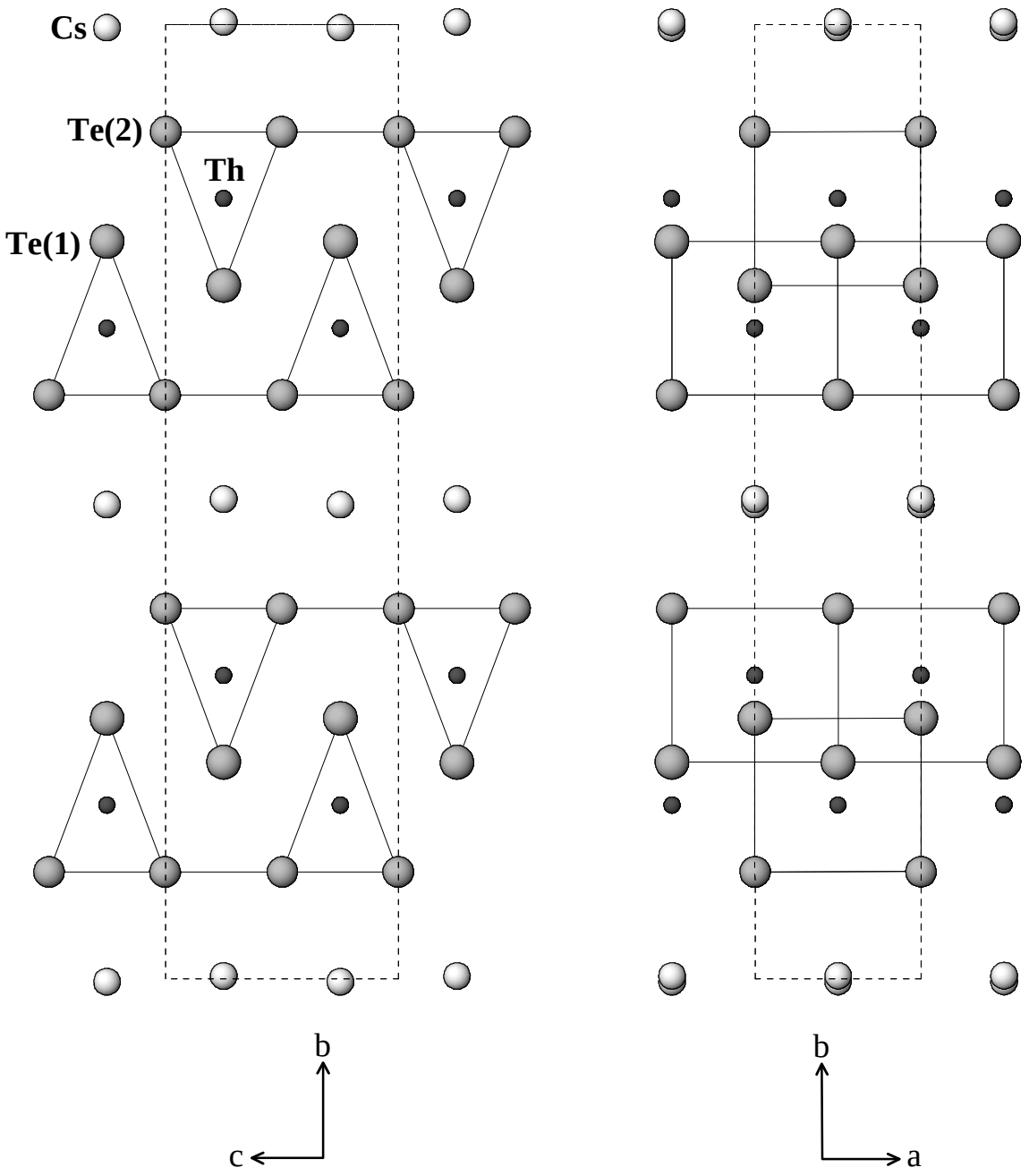


Abbildung 3.15 Die Kristallstruktur des $CsTh_2Te_6$-Typs in 2 Projektionen;
Die Strukturparameter nach [26] sind in den Tabellen 3.9 und 3.10 aufgeführt.

Es liegen in zwei Dimensionen ausgedehnte Baueinheiten der Zusammenstzung $[M_2X_6]^-$ vor, welche als Schichtpakete bezeichnet werden können und große Ähnlichkeit mit den Schichten der UTe_3-Struktur ($ZrSe_3$-Typ, vgl. hierzu [68], [23]) besitzen (Abb. 3.16).

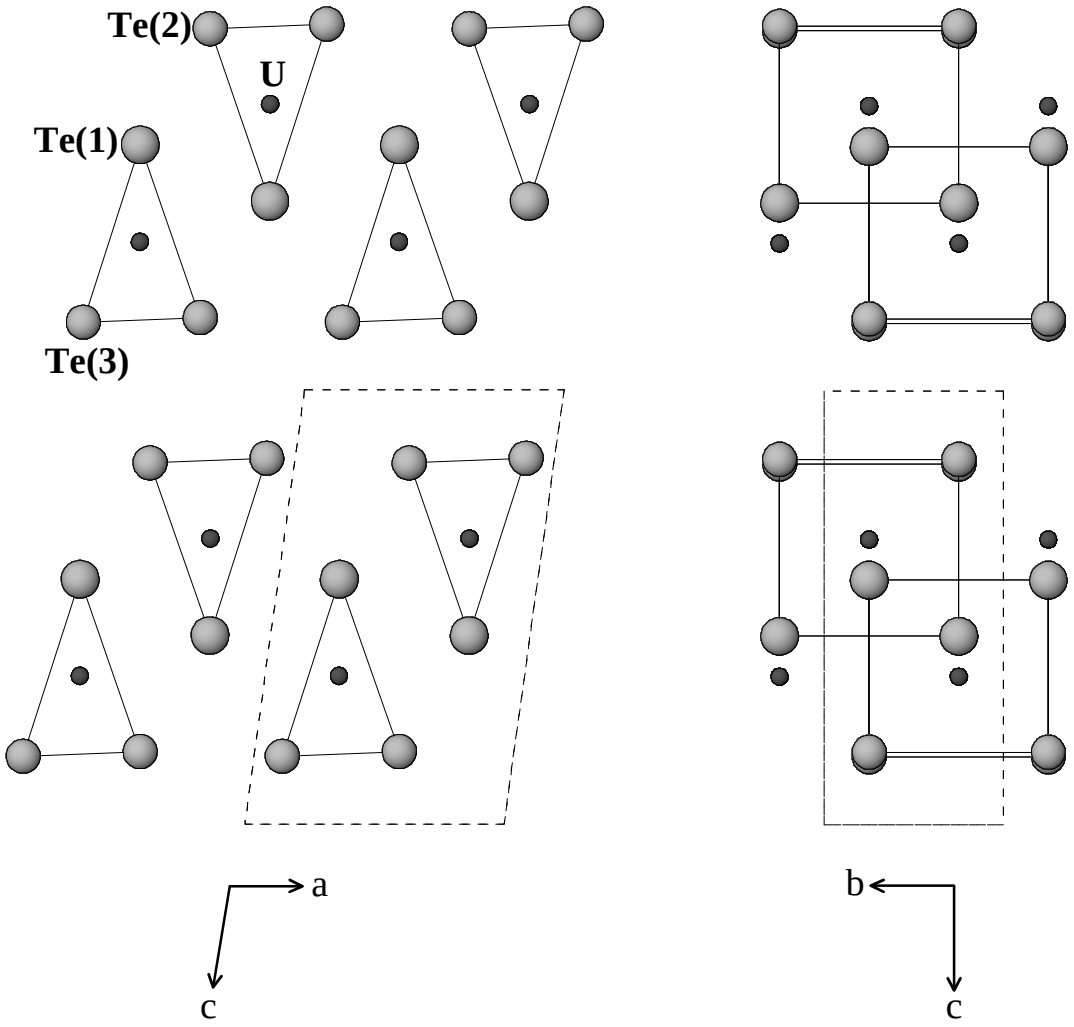


Abbildung 3.16 Die Kristallstruktur von UTe_3 in 2 Projektionen (Strukturparameter nach [68])

In UTe_3 sind die Schichtpakete um die halbe Prismenhöhe und um einen Vektor parallel zur c-Richtung (bzgl. $CsTh_2Te_6$) gegeneinander verschoben. Würde man, analog zu $CsTh_2Te_6$, Kationen in die UTe_3-Struktur interkalieren, so wäre deren Koordinationspolyeder eine verzerrte Pyramide mit rechteckiger Basisfläche.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zur Struktur des Urantritellurids liegt in den eindimensionalen linearen, in [0 0 1]-Richtung unendlich ausgedehnten Tellurketten. (Die Atome, die diese Ketten aufbauen entsprechen den Te(2)-Ionen des $CsTh_2Te_6$-Typs, besetzen aber in UTe_3 (Raumgruppe $P2_1/m$) zwei unterschiedliche kristallographische Positionen.) Die Tellurketten in

UTe_3 sind nicht exakt linear (Kettenwinkel 175,9 °) und alternieren stark mit den Abständen 275,1(1) und 335,0(1) pm, wohingegen die Alternanz der linearen Te(2)-Ketten in KTh_2Te_6 und $CsTh_2Te_6$ wesentlich geringer ist (KTh_2Te_6: 305,7(3) und 308,5(3) pm [27], $CsTh_2Te_6$: 305,2(3) und 308,8(3) pm [26]).

Ähnlich schwach alternierende Tellurketten findet man auch in UTe_2 (305,7(1) und 307,6(1) pm [69]), dessen Struktur in Abb. 3.17 dargestellt ist (Strukturparameter im Anhang A.3.1). Dies deutet auf gleiche Bindungsverhältnisse in den Tellurketten hin. Den Te(1)-Ionen wird in UTe_2, UTe_3 und AU_2Te_6 die Oxidationszahl -2 zugeordnet [24], [27]. Die Formel von UTe_2 wird mit

$$U^{3+\delta}Te(1)^{-2}\,{}^{1}_{\infty}\left[Te(2)^{-(1+\delta)}\right]$$

angegeben [69]. Für KTh_2Te_6 und $CsTh_2Te_6$ ergibt sich die Schreibweise

$$A^{+1}\left[Th^{+4}\right]_2\left[Te(1)^{-2}\right]_2\,{}^{1}_{\infty}\left[Te(2)^{-(1+\delta)}\right]_4 .$$

Unter Annahme der Oxidationsstufen +4 und -2 für Th bzw. Te(1) in $CsTh_2Te_6$ und KTh_2Te_6 erhält δ für die Thoriumverbindungen den Wert 1/4.[14] Für UTe_2 ist δ ohne weiteres nicht genau festzulegen (vgl. hierzu [96]). Die Ladung des einen „zusätzlichen“ Elektrons des Alkalimetalls wird also formal auf vier Te(2)-Ionen verteilt.

Es ist bemerkenswert, daß sich die Abstände in den leicht alternierenden Tellurketten in KTh_2Te_6 und $CsTh_2Te_6$ praktisch nicht unterscheiden. Dies spiegelt sich auch in den Gitterparametern wieder (Tab. 3.9). Während b am meisten durch die Größe des Alkalimetallions beeinflußt wird, verändert sich a nur wenig, und c bleibt praktisch gleich. Die Urantelluride AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs) zeigen das gleiche Phänomen, während bei den Seleniden dieses Strukturtyps aufgrund der hohen Standardabweichung der Gitterparameter vorerst keine sichere Aussage gemacht werden kann.

[14] Unter Annahme der Oxidationsstufen +4 und -2 für Th bzw. Te(1) in $CsTh_2Te_6$ und KTh_2Te_6 folgt, daß Uran in UTe_2 eine nicht ganzzahlige Oxidationszahl zwischen 3 und 4 haben muß.

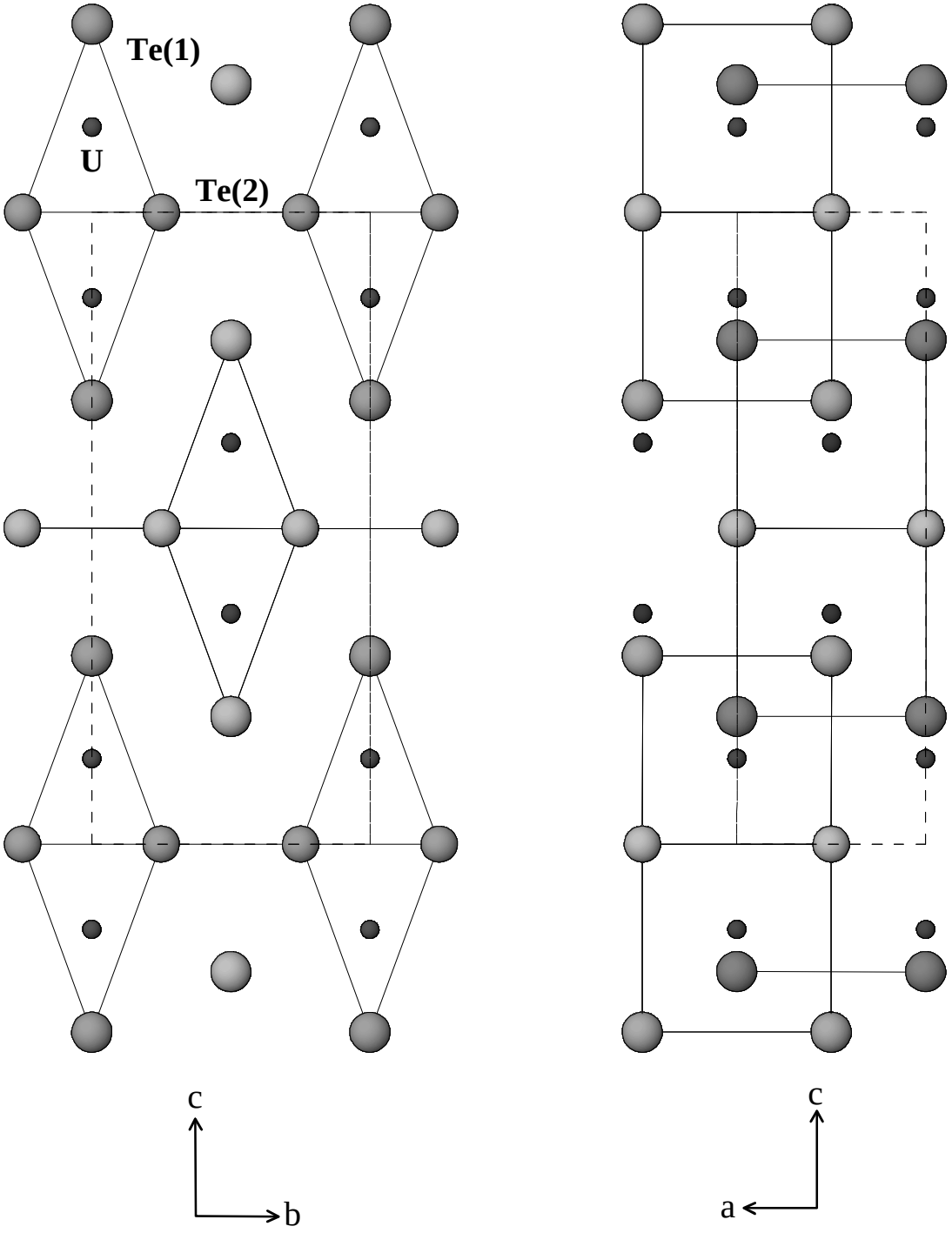


Abbildung 3.17 Die Kristallstruktur von UTe_2 in 2 Projektionen (Strukturparameter nach [69], s. Anhang A.3.1)

3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6

Zur Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells, welches durch den $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp für die Verbindungen AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs) gegeben war, dienten die Programme GSAS [32] und WIN-RIETVELD [31]. (Zu experimentellen Details siehe Kap. 3.3.1).

Bei der Anpassung der Verfeinerungsparameter an die gemessenen Diffraktogramme traten Probleme auf, die nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten: Bei mehreren Reflexen zeigten sich deutliche Differenzen zwischen berechneter und gemessener Intensität.

Zunächst wurde angenommen, daß es sich um Textureffekte handelt, da bei den Schmelzflußexperimenten (s. Kap. 3.1 u. 3.3.1) dünne, folienartige Kristallblättchen gefunden wurden. Die Produkte der Reaktionen mit stöchiometrischem Ansatz der Edukte, welche für die Pulveruntersuchungen verwendet wurden, zeigen jedoch keine ausgeprägte Kristallitform und keine deutlich erkennbare Texturierung. Dies wurde durch mikroskopische Betrachtungen von Kapillarpräparaten bei 20-facher Vergrößerung festgestellt. Untersuchungen von unterschiedlich stark mit Kieselglaspulver verdünnten Proben der Verbindung KU_2Te_6 zeigten jedoch, daß durch die Beimengung der amorphen Substanz Intensitätsunterschiede der Beugungsmaxima hervorgerufen werden können (Abb. 3.18).
Die Strukturverfeinerung an stärker verdünnten Proben gemessenen Datensätzen brachte jedoch keine genügende Verbesserung, obwohl, so wie auch bei vorherigen Verfeinerungsversuchen, mit verschiedenen Texturmodellen versucht wurde, die störenden Effekte herauszurechnen (Ergebnisse der Strukturverfeinerungen in Kap. 3.3.3.1).

Die meistverwendeten Methoden zur Berücksichtigung der Vorzugsorientierung von Kristalliten basieren auf Formulierungen von March und Dollase [65], [66] sowie von Rietveld und Toraya [67]. Beide Modelle verwenden einen Vektor **h**, welcher die Vorzugsorientierung plättchen- bzw. nadelförmiger Kristalle beschreibt. Der Winkel α zwischen dem Streuvektor **k** und der Orientierungsrichtung **h** ist für verschiedene Reflexe unterschiedlich. Sowohl die Rietveld-Toraya-Funktion

$$I_{corr} = I \cdot \left[R_2 + (1 - R_2) \cdot e^{-R_1 \cdot \alpha^2} \right], \qquad \text{(Gl. 3.4)}$$

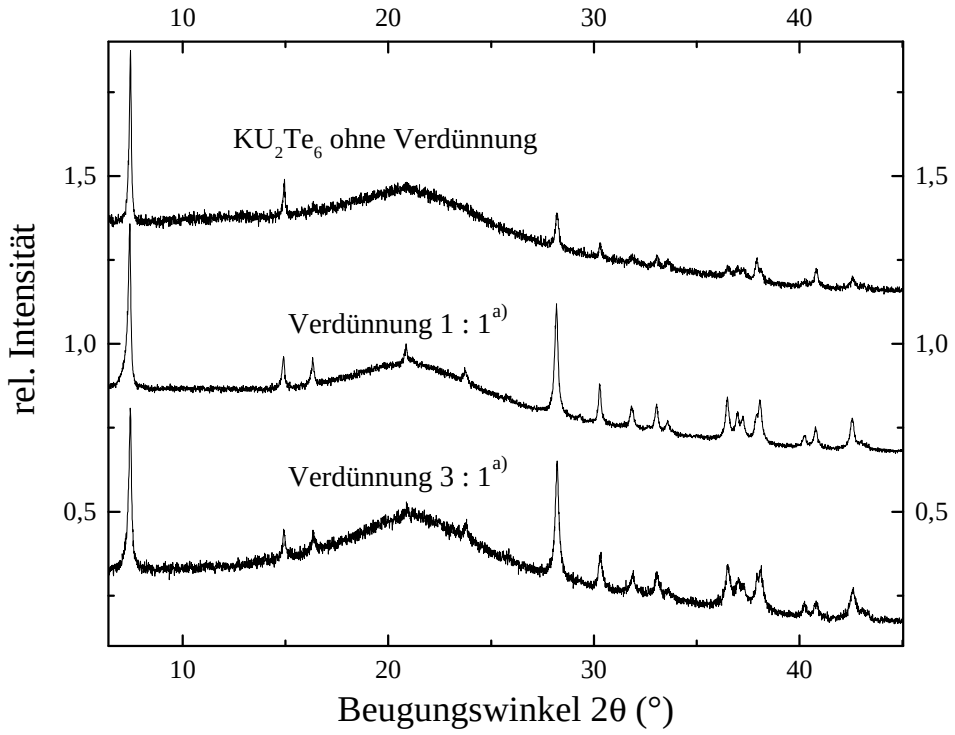


Abbildung 3.18 Pulverdiffraktogramme von KU_2Te_6 in unterschiedlicher Verdünnung durch Kieselglaspulver. Die Diffraktogramme 1 und 3 wurden mit geringerer Spalthöhe der Kreuzblendenschieber aufgenommen, als das Diffraktogramm 2; daher rührt das unterschiedliche Verhältnis zwischen Signalhöhe und Rauschen. Die Meßdauer pro Stützwert ist gleich.

a) Die Angaben über die Verdünnung beziehen sich auf das Massenverhältnis $m(SiO_2) : m(KU_2Te_6)$.

welche für nadelförmige Kristallite weniger gut geeignet ist als für plättchenförmige, wie auch die March-Dollase-Funktion

$$I_{corr} = I \cdot \left(R_1^2 \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{R_1} \right)^{-\frac{3}{2}} \qquad \text{(Gl. 3.5)}$$

(R_1, R_2 verfeinerbare Parameter)

wurden unter Variation von **h** verwendet, ohne daß sich die Anpassung an das gemessene Diffraktogramm wesentlich verbesserte. Unter der Annahme,

daß plättchen- bzw. tafelförmige Kristallite vorliegen, sollten diese bevorzugt senkrecht zu **h** = (0 1 0) orientiert sein, weil dies auch die Orientierung der UTe_3-ähnlichen Schichtpakete ist (s. Kap. 3.3.2). Wenn es sich jedoch überwiegend um nadelförmige Partikel handeln sollte, müßten diese längs **h** = (1 0 0) orientiert sein, denn die von Ibers et al. ([26], [27]) untersuchten Einkristalle der Verbindungen ATh_2X_6 (A = K, Cs, X = Te, Se) waren Nadeln mit der Achse (1 0 0). Diese Richtung entspricht der Stapelrichtung der trigonalen MX_6-Prismensäulen. Der Parameter R_1 der Rietveld-Toraya-Funktion sollte bei einer Texturierung tafeliger Kristallite positiv (maximal 99), bei nadelförmigen Kristalliten negativ sein. Bei den durchgeführten Verfeinerungsversuchen erhielt R_1 sowohl für **h** = (010), als auch für **h** = (100) stets Werte zwischen 0 und 1, was auf eine sehr geringe Texturierung schließen läßt, welche nicht durch nadelförmige Kristallite hervorgerufen wird. Es ist daher anzunehmen, daß es sich in erster Linie nicht um Textureffekte handelt.

Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten zeigen keine deutliche Systematik in bezug auf die Indizierung der Reflexe, wie man es für eine texturierte Probe erwarten würde.

Tabelle 3.11 Daten der Reflexe von KU_2Te_6 mit den größten Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Intensität

h k l	2θ (°)	I_{cal}	I_{obs}	F_{cal}	F_{obs}
0 4 0	14,890	9030	20312	1574	2361
0 2 1	16,323	6363	19141	1026	1780
0 4 1	20,867	511	3795	374	1020
0 6 0	22,440	7137	-187	2132	346
0 6 1 [a)]	26,843	5367	-667	1577	556

[a)] mit Einschränkung: Der Reflex (0 6 1) besitzt nicht immer große Intenstätsabweichungen. Die Anpassung an das gemessene Diffraktogramm war nicht immer reproduzierbar.

Die Gemeinsamkeiten wie h = 0 und die hohe Indizierung in k besitzen auch andere Reflexe, welche nur geringe Abweichungen in der Intensität aufweisen, z.B.

0 2 0	7,406	135911	125961	3026	2913
0 8 1	33,572	10475	8426	2798	2505
0 10 0	37,881	7562	10284	3835	4472
0 10 1	40,779	12137	18179	3727	4561

Die Reflexe mit den größten Abweichungen besitzen aber doch, zumindest in reproduzierbaren Verfeinerungsergebnissen, die folgenden Gemeinsamkeiten: Der Index h ist stets Null, und alle betroffenen Reflexe weisen hohe Indizierung in Richtung der b-Achse auf (Tab. 3.11).

Eine Absorptionskorrektur der Datensätze brachte, wie erwartet, lediglich eine Veränderung der thermischen Parameter mit sich und hatte keinen Einfluß auf die Intensitätabweichungen.

Auch geringfügige Änderungen des Strukturmodells, wie z.B. Variation der Besetzungsparameter und Einbringen von Fehlordnung führten nicht weiter.

Um neue Lösungsansätze zu finden, wurden Pulveruntersuchungen an ähnlichen Verbindungen durchgeführt, deren Kristallstrukturen durch Einkristalldaten gesichert sind: Die Verbindung $U_{0,9}Te_3$ bot sich an, weil sie zur Bildung polytyper Stapelvarianten neigt; dies wäre auch für AU_2Te_6 denkbar. $U_{0,9}Te_3$ ist ähnlich metallisch duktil und kristallisiert ebenfalls meist in Form dünner Folien oder Plättchen. Weiterhin wurde K_2UTe_3 als gut charakterisiertes ternäres Alkalimetallurantellurid gewählt, welches auch in mikrokristalliner Form kaum Texturierung aufweist und dessen Bindungskräfte hauptsächlich ionogener Natur sind.

Das überraschende erste Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß sowohl $U_{0,9}Te_3$ (s. Kap. 2.3.4), als auch K_2UTe_3 noch deutlichere Unstimmigkeiten in der Anpassung an die Messdaten zeigten, als die Verbindungen AU_2Te_6. Auch hier konnte mit Texturmodellen keine Verbesserung erzielt werden.

Die Ursache für die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Diffraktogrammen schien nun also in strukturellen Änderungen begründet zu sein, die nur in polykristallinen Proben und nicht in Einkristallen der untersuchten Uranverbindungen auftraten.

Sowohl für $U_{0,9}Te_3$ als auch für AU_2Te_6 sind strukturelle Unterschiede durch das Vorhandensein polytyper Modifikationen denkbar. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß die kritischen Reflexe in KU_2Te_6 (Tab. 3.11) die oben genannten Gemeinsamkeiten in der Indizierung besitzen.

Für $U_{0,9}Te_3$ ist das Phänomen der Polytypie bereits bekannt und untersucht (s. Kap. 2.3). Die polytypen Strukturen entstehen durch unterschiedliche Stapelung strukturell gleicher oder ähnlicher Baueinheiten, wodurch die Translationsperiode und damit der Gitterparameter in dieser Stapelrichtung in bezug auf die Dicke der Stapeleinheit vervielfacht wird. Bei den Verbindungen des Typs AU_2Te_6 ist weiterhin eine Ausordnung der A^+-Ionen denkbar, welche im $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp die Position 4c statistisch zu 50 % besetzen. Mit verschiedenen Modellen für die Strukturvarianten könnte man synchron

mehrere Modifikationen und deren relative Anteile an der Gesamtzusammensetzung einer Rietveld-Verfeinerung unterwerfen (Mehrphasenanalyse). Zu diesem Zweck wurden drei von der $CsTh_2Te_6$-Struktur abgeleitete Modelle entwickelt und als Startmodelle in den Strukturverfeinerungsexperimenten eingesetzt. Hierdurch konnten jedoch bei den Rietveld-Verfeinerungen keine Verbesserungen erzielt werden. Daher werden lediglich die verwendeten Strukturmodelle in Kap. 3.3.3.2 vorgestellt.

3.3.3.1 Ergebnisse der Strukturverfeinerung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse derjenigen Verfeinerungsexperimente aufgeführt, bei denen als Strukturmodell die Struktur des $CsTh_2Te_6$-Typs zugrundegelegt wurde. Wenn mit Texturmodellen gearbeitet wurde, bewirkte dies keine signifikanten Änderungen der verfeinerten Strukturparameter im Vergleich zu den Ergebnissen, die man ohne Berücksichtigung von Textureffekten erhielt.

Tabelle 3.12 Kristall- und Meßdaten von AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs); Die Verdünnung der Probesubstanzen betrug 1 : 1 (Massenverhältnis $m(SiO_2) : m(KU_2Te_6)$).

	KU_2Te_6	RbU_2Te_6	CsU_2Te_6
Meßtemperatur	293		
Gitterparameter (pm) a	423,86(2)	424,75(2)	425,32(2)
b	2370,3(1)	2433,8(2)	2511,0(1)
c	608,11(3)	608,11(3)	608,10(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2		
Elementarzellvolumen (10^6 pm^3)	610,95(8)	628,6(1)	649,44(8)
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)		
Berechnete Dichte (g/cm^3)	6,9617	7,0112	7,0288
Gemessene Dichte (g/cm^3 a))	6,961(1)	6,963(1)	7,025(1)
Farbe	schwarz glänzend		
Zahl der für die Verfeinerung verwendeten Reflexe	168	159	163

Fortsetzung und Erläuterungen umseitig

Fortsetzung von **Tabelle 3.12** Kristall- und Meßdaten der Verbindungen AU_2Te_6

Meßbereich ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung)		4°<2θ<95°	5°<2θ<90°	5°<2θ<90°
Schrittweite		2θ = 0,01 °		
Meßdauer		32 h		
Absorptionskorrektur		keine		
Untergrundkorrektur		lineare Interpolation		
Reflexprofilfunktion		pseudo-Voigt		
Nullpunksverschiebung Δ2θ		-0,047(1) °	-0,048(1) °	-0,049(1) °
Zahl der verfeinerten Parameter		17		
Gütefaktoren für die Verfeinerung (%) [b]	R_p	3,43	4,28	3,27
	R_{wp}	4,78	6,00	4,46

[a] Die Dichtemessungen wurden mit dem Heliumpyknometer Accupyc 1330/1cc der Firma Micromeritics durchgeführt.

[b] $R_p = \sum|I_o - I_c| / \sum|I_o|$, $wR_p = \sum w|I_o - I_c|^2 / \sum wI_o^2$, $w = \sigma^{-1}$

Die Strukturdaten von KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6 wurden anhand der Diffraktogramme von Kapillarpräparaten der Verdünnung 1 : 1 ermittelt (Massenverhältnis Kieselglas : Probesubstanz). Im Fall von KU_2Te_6 sind zum Vergleich auch die Atomkoordinaten angegeben, welche an einem Präparat der Verdünnung 4 : 1 bestimmt wurden (3.14).

Die durch die Rietveld-Verfeinerung bestimmten Atomparameter sind aufgrund der geschilderten Probleme bei der Anpassung an die Meßdaten nicht sehr zuverlässig. Daher werden die interatomaren Abstände nicht explizit aufgeführt.

Tabelle 3.13 Atomkoordinaten von AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs), A, U und Te(1) besetzen die kristallographische Position 4c (0, y, 1/4). Te(2) besetzt die Position 8f (0, y, z). Der Besetzungsfaktor für A ist 0,5, sonst 1.

	y_A	y_U	$y_{Te(1)}$	$y_{Te(2)}$	$z_{Te(2)}$
KU_2Te_6	*0,435(5)* [a]	0,7203(2)	0,3227(2)	0,1042(2)	-0,0122(7)
RbU_2Te_6	0,507(1)	0,7242(3)	0,3199(2)	0,1093(2)	-0,0043(8)
CsU_2Te_6	0,5034(4)	0,7251(2)	0,3170(1)	0,1117(1)	-0,0091(7)

[a] Der für KU_2Te_6 verfeinerte Parameter y_A ist nicht sinnvoll, da hieraus zu geringe interatomare Abstände resultieren.

Tabelle 3.14 Atomkoordinaten und Rietveld-Toraya-Texturparameter von KU_2Te_6 nach Strukturverfeinerung anhand von Diffraktogrammen zweier unterschiedlich verdünnter Proben (Verdünnung angegeben als Massenverhältnis $m(SiO_2) : m(KU_2Te_6)$). Kursiv gedruckte Werte sind fragwürdig, da sie unwahrscheinlich kleine interatomare Abstände implizieren.

	Verdünnung 1 : 1	Verdünnung 4 : 1 [a)]
y_A	*0,417(2)*	*0,457(5)*
y_U	0,7258(2)	0,7195(4)
$y_{Te(1)}$	0,3180(2)	0,3229(3)
$y_{Te(2)}$	0,1048(1)	0,1045(3)
$z_{Te(2)}$	0,997(1)	0,977(1)
h	(0 1 0)	(0 1 0)
R_1	0,23(1)	0,19(1)

[a)] Das Diffraktogramm des Präparats mit Verdünnung 4 : 1 wurde mit geringerer Spalthöhe der Kreuzblendenschieber aufgenommen, als im Fall der Verdünnung 1 : 1. Dadurch befand sich ein kleinerer Bereich des Kapillarpräparats im Röntgenstrahl. Dies führte zu geringeren Beugungsintensitäten. Der Meßbereich war ebenfalls kleiner: $4° < 2\theta < 60$ °.

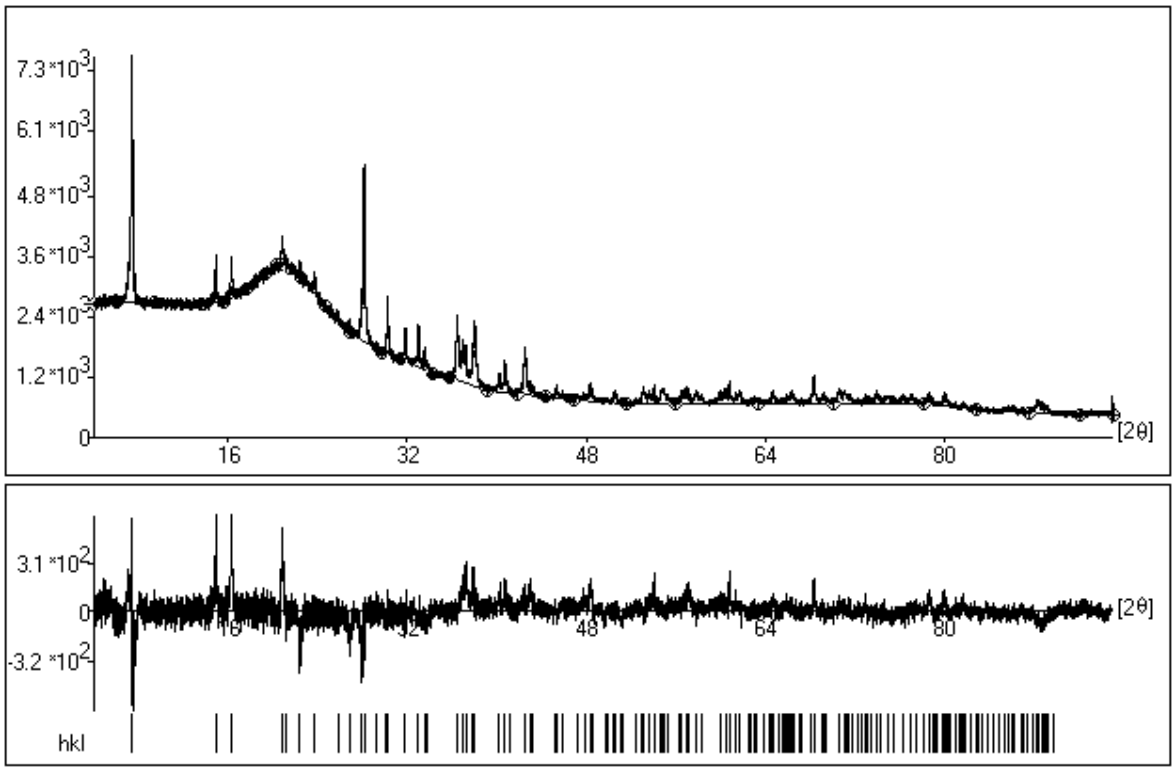


Abbildung 3.19 Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von KU_2Te_6;
Verdünnung der Probe 1 : 1

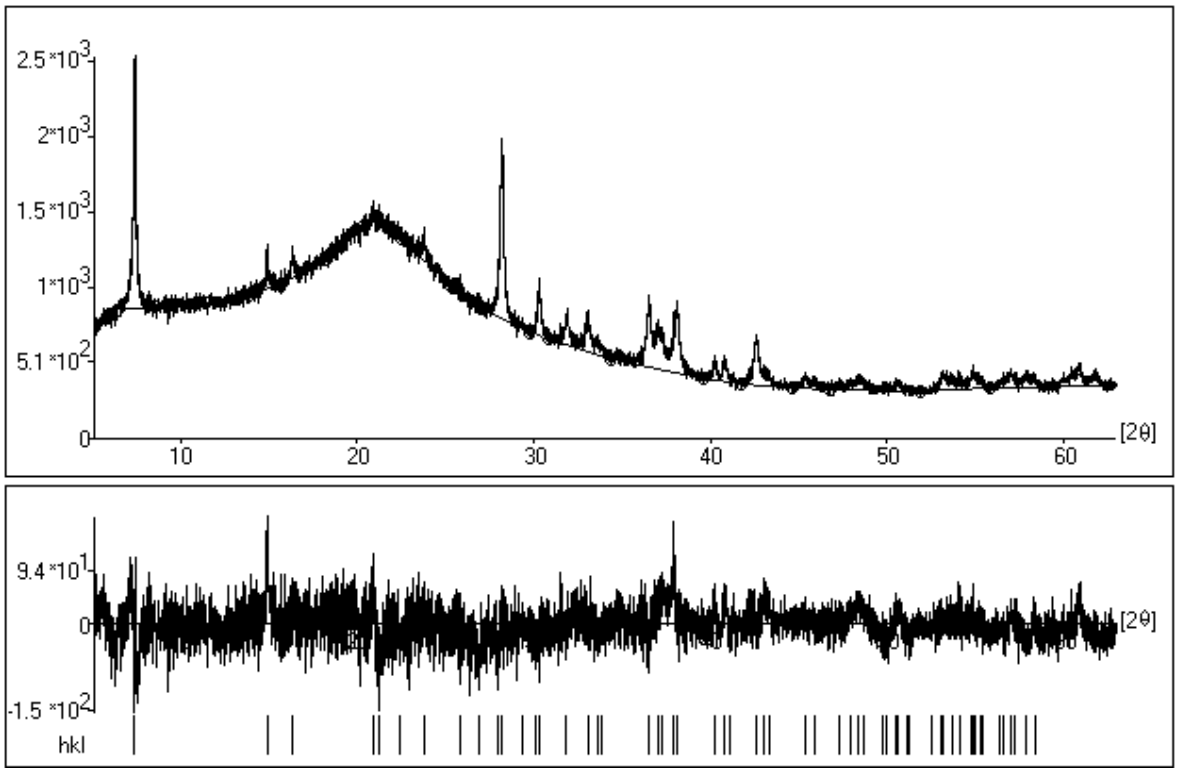


Abbildung 3.20 Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von KU_2Te_6; Verdünnung der Probe 4 : 1; Das Diffraktogramm wurde mit geringerer Spalthöhe der Kreuzblendenschieber aufgenommen, als im Fall der Verdünnung 1 : 1.

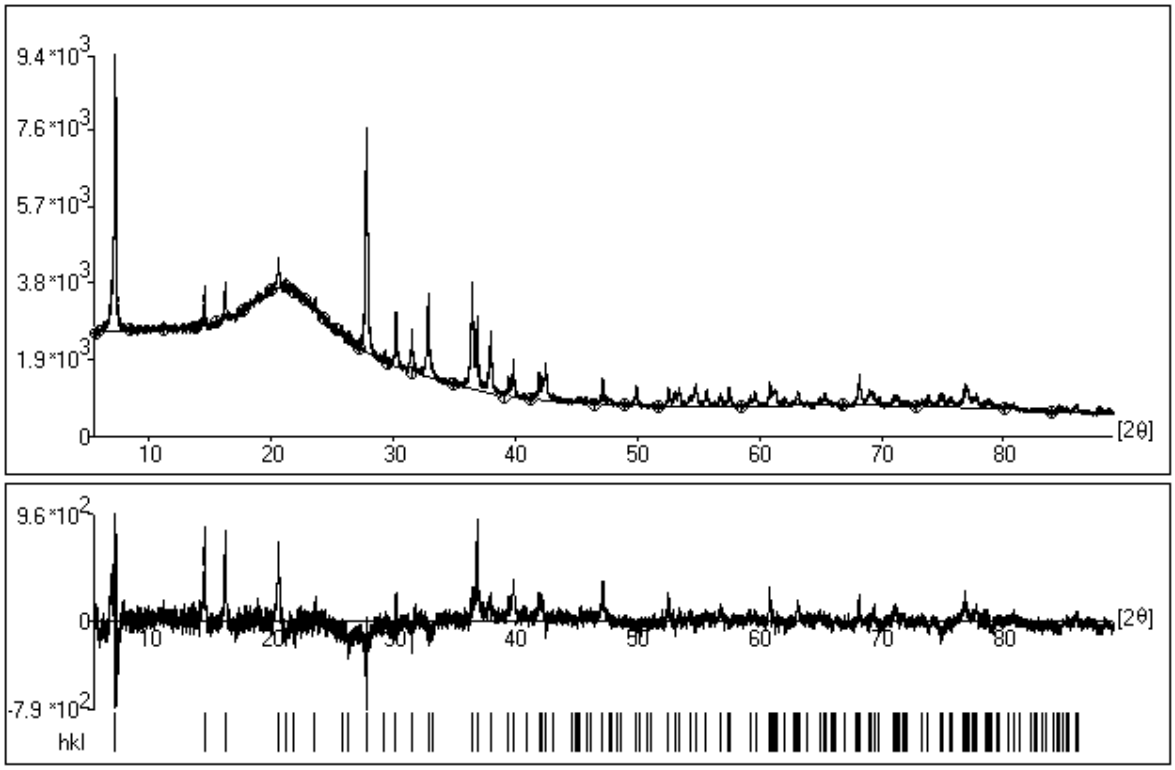


Abbildung 3.21 Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von RbU_2Te_6;
Verdünnung der Probe 1 : 1

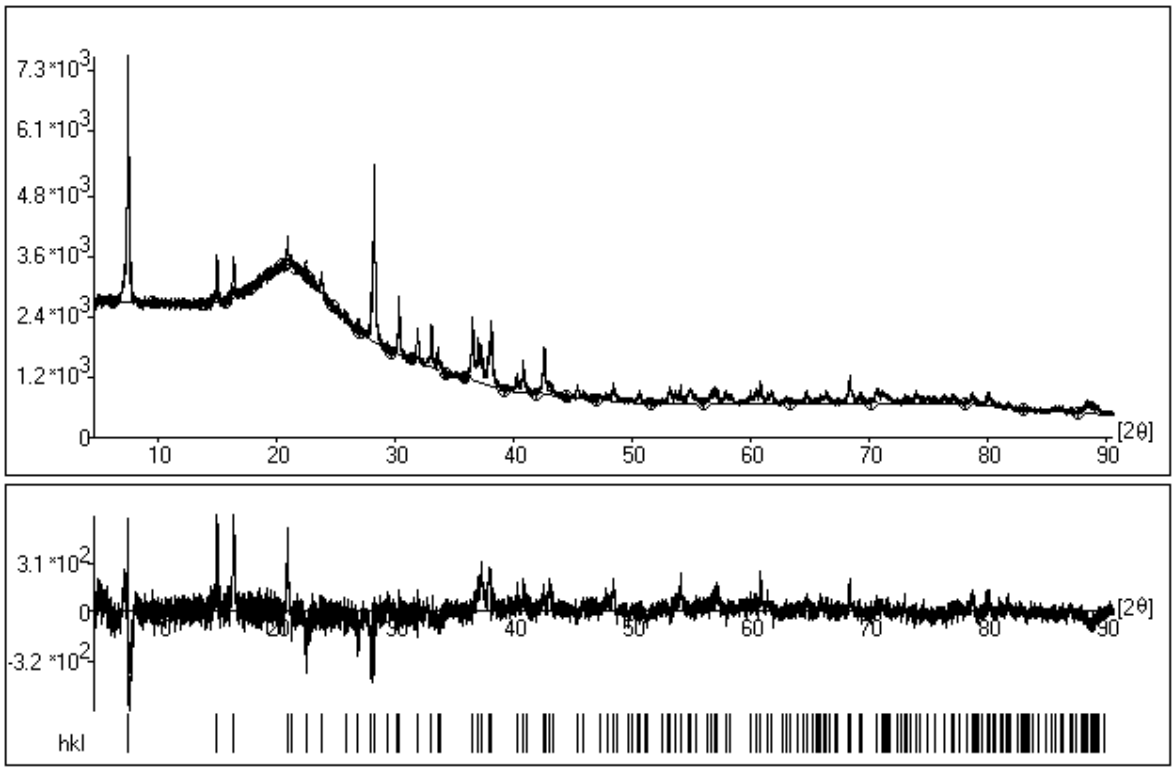


Abbildung 3.22 Rietveld-Plot zur Strukturverfeinerung von CsU_2Te_6; Verdünnung der Probe 1 : 1

Auffällig ist, daß die Alternanz in den Te(2)-Ketten, den Verfeinerungsergebnissen zufolge, bei allen untersuchten Verbindungen umgekehrt ($z(Te(2)) > 0$) und stärker ausgeprägt sein soll (276 pm und 332 pm) als bei den Verbindungen KTh_2Te_6 und $CsTh_2Te_6$ ($z(Te(2)) < 0$)(vgl. Tab. 3.13). Es ist nicht einzusehen, was für eine Bedeutung diese Umkehrung der Alternanz für die Bindungsverhältnisse besitzen könnte. Die resultierenden Abstände zwischen den Te(2)-Ionen erscheinen unglaubwürdig. Auch der Abstand zwischen Te(1) und Te(2) ist in allen Verfeinerungsergebnissen zu klein (306 pm). Im Fall von KU_2Te_6 variiert der verfeinerte Parameter y_K sehr stark mit der Verdünnung der Probe (s. Tab. 3.14), nimmt aber stets Werte an, die zu unglaubwürdigen Abständen zwischen dem Kalium und den Tellurionen führen (266 pm, 273 pm, 481 pm).

Aufgrund der fehlerhaften Anpassung der berechneten an die gemessenen Diffraktogramme und der mangelnden Zuverlässigkeit der erzielten Ergebnisse für die Atomkoordinaten, kann angenommen werden, daß es sich bei der Umkehrung der Altenanz der Tellurketten und den unglaubwürdigen interatomaren Abständen um Artefakte der Verfeinerung handelt. Daher wird

die Frage nach den vorliegenden Bindungsverhältnissen nicht weiter behandelt.

Abschließend wird festgestellt, daß die Existenz der Verbindungen KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6 durch die präparativen, röntgenographischen, differenzthermoanalytischen und pyknometrischen Untersuchungen belegt ist. Eine Zuordnung zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp kann getroffen werden, ist jedoch anhand der Rietveld-Verfeinerungen nicht sicher, denn es ist nicht auszuschließen, daß das Strukturmodell des $CsTh_2Te_6$-Typs für die Uranverbindungen AU_2Te_6 fehlerhaft sein kann.

Durch Abwandlung des Strukturmodells des $CsTh_2Te_6$-Typs wurde nach Verbesserungen gesucht (s. Kap. 3.3.3.2). Eine genaue Bestimmung aller Strukturparameter ist allerdings im Rahmen dieser Arbeit auch mit Hilfe dieser Strukturmodelle nicht möglich gewesen. Wahrscheinlich sind die Probleme bei der Strukturverfeinerung in erster Linie durch das Pulverisieren der Proben hervorgerufen worden. Hierfür sprechen z.B. die Pulveruntersuchungen an $U_{0,9}Te_3$ (s. Kap. 2.3.4).

3.3.3.2 Alternative Strukturmodelle für AU_2Te_6

Obwohl die Bemühungen, mehrere mögliche Strukturmodelle in die Rietveld-Verfeinerungen einzubringen, im Fall von $U_{0,9}Te_3$ mißlungen waren (2.3.4), wurde versucht, bei den Verbindungen des Typs AU_2Te_6 mit ähnlichen Überlegungen ein Resultat zu erzielen. Die theoretischen Strukturmodelle, die ergänzend zu dem in Kap. 3.3.2 beschriebenen $CsTh_2Te_6$-Typ bei der Strukturverfeinerung berücksichtigt wurden, werden nun vorgestellt und kurz diskutiert.

3.3.3.2.1 Strukturmodell 1

Alle Te(2)-Ionen liegen im $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp auf gleicher Höhe (in b) und bilden ebene Rechtecknetze (Seitenlängen in $CsTh_2Te_6$: 305,2 pm bzw. 308,8 pm und 436,7 pm). Das Koordinationspolyeder der A-Ionen ist näherungsweise ein rhombisches Prisma, da benachbarte Rechtecknetze nahezu auf Deckung liegen (vgl. Kap. 3.3.2).

Um zu anderen Stapelvarianten zu gelangen, werden nun benachbarte Schichtpakete in Gedanken um einen bestimmten Vektor gegeneinander ver-

schoben. Dies könnte ebenso auch beim Pulverisieren der Probe in der Reibschale geschehen.

In diesem ersten Strukturmodell sollen die A-Ionen das rhombische Prisma als Koordinationspolyeder beibehalten. Damit diese Bedingung erfüllt ist, müssen die durch die A-Ionen-Schichten separierten Rechtecknetze benachbarter Schichtpakete deckungsgleich zueinander liegen. Dies ist in der $CsTh_2Te_6$-Struktur (Abb. 3.15, 3.23 a) der Fall, wenn man die geringe Alternanz der Te(2)-Ketten bzw. -Netze vernachlässigt. Doch auch unter Berücksichtigung dieser geringen Verzerrung ist jedes A-Ion in der $CsTh_2Te_6$-Struktur gleich koordiniert.

Neben dieser, im $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp verwirklichten „Stapelmöglichkeit“ der Schichtpakete gibt es noch eine andere, bei welcher ebenfalls die Koordinationsgeometrie der Alkalimetallionen näherungsweise erhalten bleibt.

Die neue Anordnung erhält man durch Verschiebung benachbarter Schichtpakete um c/2 gegeneinander. In der kristallographischen Beschreibung dieser Möglichkeit ergeben sich damit prinzipiell zwei unterschiedliche Positionen und Koordinationssphären für die A-Ionen (Abb. 23 b und c):

Die Position 1 (Abb. 3.23 b) befindet sich genau zwischen den Rechteckflächen zweier sich gegenüberliegender trigonaler Prismen, während die Position 2 (Abb. 3.23 c) symmetrisch von 4 Prismen umgeben ist. Hierdurch kommt in Position 2 ein größerer Abstand zwischen A und dem Uranion in den Prismenzentren zustande, als in Position 1 und als im eigentlichen $CsTh_2Te_6$-Typ (Abb. 3.23 a). In beiden Positionen stellen die Koordinationspolyeder der A-Ionen reguläre rhombische Prismen dar.

Die in Abb. 3.23 b) dargestellte Koordinationsgeometrie (Möglichkeit 1 in Tab. 3.15) wäre ungünstig aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Alkalimetallionen von den auf gleicher Höhe befindlichen Uranionen. Daher ist die Position 2 für die A-Kationen als die wahrscheinlichere anzusehen.

Es entsteht eine Spiegelebene anstelle der früheren Gleitspiegelebene c und eine Innenzentrierung der Elementarzelle (Abb. 3.24). Dies führt von der ursprünglichen Raumgruppe Cmcm zu Immm (Nr. 71). Es besteht nun die Möglichkeit eine der neuen Positionen 2b (0 0 1/2) und 2d (1/2 0 1/2) vollständig mit A-Ionen zu besetzen, oder auch eine statistische Teilbesetzung der Positionen 4h bzw. 4g durchzuführen, welche einen freien y-Parameter besitzen. Die letztere Möglichkeit erscheint nicht sinnvoll, weil die A-Ionen jetzt über eine symmetrische Koordinationsgeometrie verfügen, und daher keine Veranlassung für eine Auslenkung in b-Richtung besteht. In Tabelle

3.15 sind die Strukturparameter für die geordnete Besetzung der A-Ionen aufgeführt.

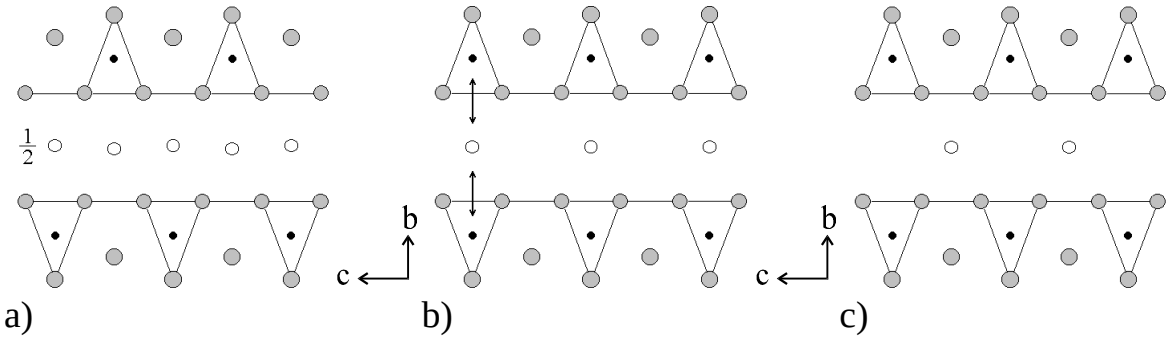


Abbildung 3.23 Darstellungen der möglichen Positionen der Alkalimetallionen zwischen den $[U_2Te_6]^-$- Schichtpaketen im Strukturmodell 1
a) zum Vergleich: tatsächliche Anordnung in der $CsTh_2Te_6$-Struktur (halbe Besetzung der Cs-Position)
b), c):prinzipielle Möglichkeiten, die sich durch Verschiebung der Schichtpakete um c/2 gegeneinander ergeben; b) A^+ in Position 1, c) A^+ in Position 2
Alkalimetallionen (A^+) sind weiß, Uranionen schwarz, Tellurionen grau dargestellt.

Tabelle 3.15 Strukturparameter des Modells 1 für AU_2Te_6
Die *Möglichkeit 1* für die Position des Kations A^+ ist aufgrund elektrostatischer Betrachtungen unwahrscheinlich.

Raumgruppe Immm (Nr. 71), Gitterkonstanten wie in Cmcm: a = 423,9 pm, b = 2370,3 pm, c = 608,1 pm						
Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	SOF
A Möglichkeit 1	*2b*	*mmm*	*0*	*½*	*1/2*	*1 oder 0*
A Möglichkeit 2	2d	mmm	1/2	0	1/2	0 oder 1
U	4h	m2m	0	0,6824	1/2	1
Te(1)	4g	m2m	0	0,2735	0	1
Te(2)	8l	m . .	0	0,1117	0,2485	1

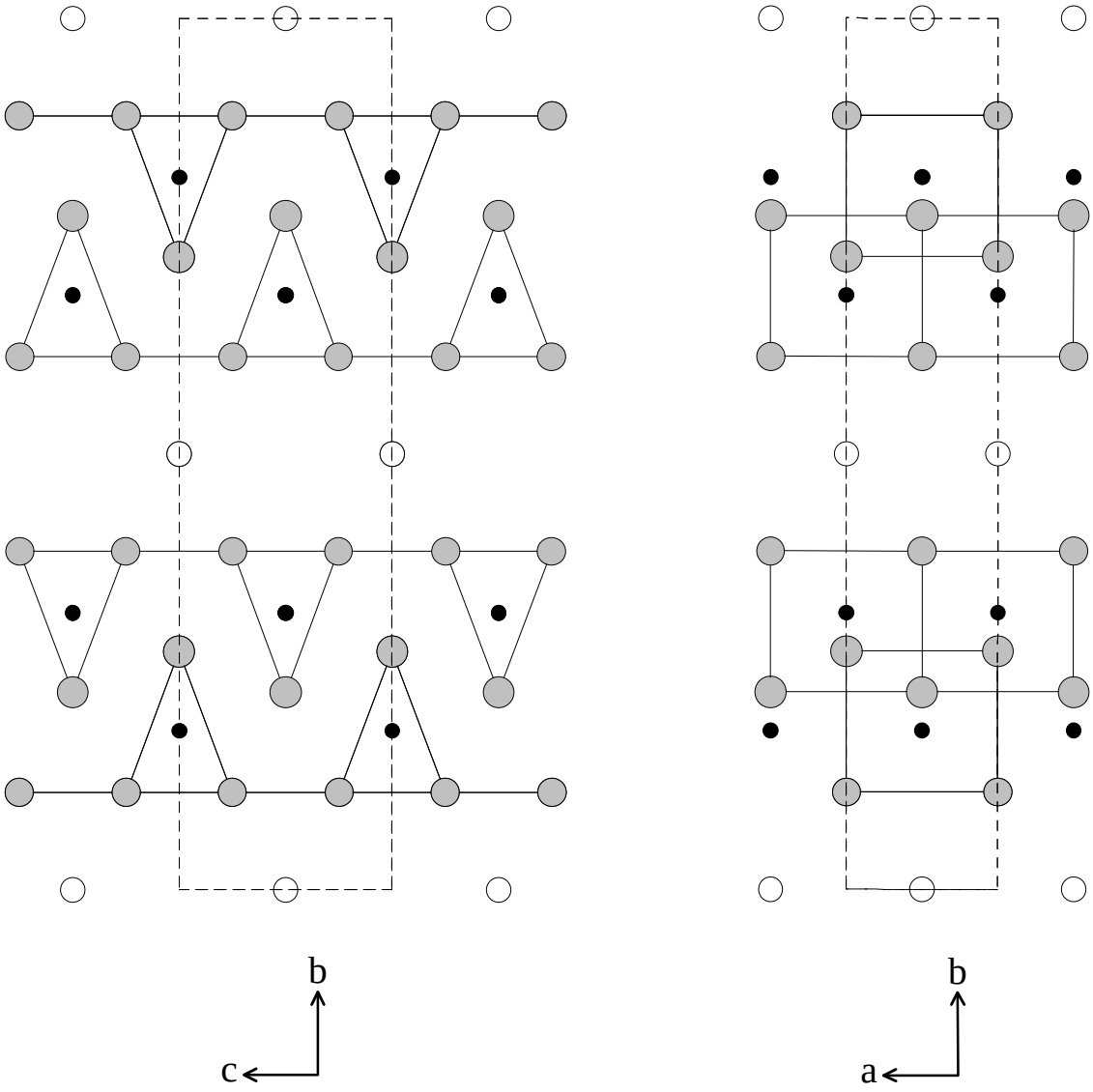


Abbildung 3.24 Elementarzelle zum Strukturmodell 1 (Möglichkeit 2) für AU_2Te_6, Raumgruppe Immm;
links: Projektion längs [1 0 0], rechts: Projektion längs [0 0 1]. Alkalimetallionen sind weiß, Uranionen schwarz, Tellurionen grau dargestellt.

Wie aus neueren Literaturangaben [110] zu schließen ist, entsprechen die Kristallstrukturen der Verbindungen KTh_2Se_6 und $RbTh_2Se_6$, dem beschriebenen hypotetischen Strukturmodell 1 weitgehend (Strukturdaten im Anhang A.3.1.2). Ein wesentlicher Unterschied ist allerdings, daß die Se(2)-Ketten (sowohl in KTh_2Se_6 als auch in $RbTh_2Se_6$) mit 273 und 291 pm [110] eine größere Alternanz besitzen, als die Tellurketten in $CsTh_2Te_6$ und KTh_2Te_6

($CsTh_2Te_6$: 305,2(3) und 308,8(3) pm [26] KTh_2Te_6: 305,7(3) und 308,5(3) pm [27]), so daß man von Diselenid-Einheiten (Se_2^{2-}) sprechen kann. Weiterhin liegt nach [110] bei den Seleniden eine Ladungsdichtewelle vor, die auf den Elektronenübertrag vom Alkalimetall auf die Se(2)-Ionen zurückzuführen sein soll: Formal werden zwei Elektronen auf vier Se_2^{2-}-Einheiten übertragen, welche zur reduktiven Spaltung einer Se_2^{2-}-Einheit in zwei S^{2-}-Ionen führen. Dies wird als die Ursache für die Ausbildung der Ladungsdichtewelle angesehen, welche sich in einer (4a × 4b)-Überstruktur zeigt. Die Ausbildung der Ladungsdichtewelle bei den Seleniden ist ein Anzeichen dafür, daß telluridische Teilstrukturen mehr Elektronen aufnehmen können, als die der leichteren Chalkogene. Dies steht offenbar mit dem häufig auftretenden höherdimensionalen Charakter dieser Teilstrukturen in Zusammenhang.

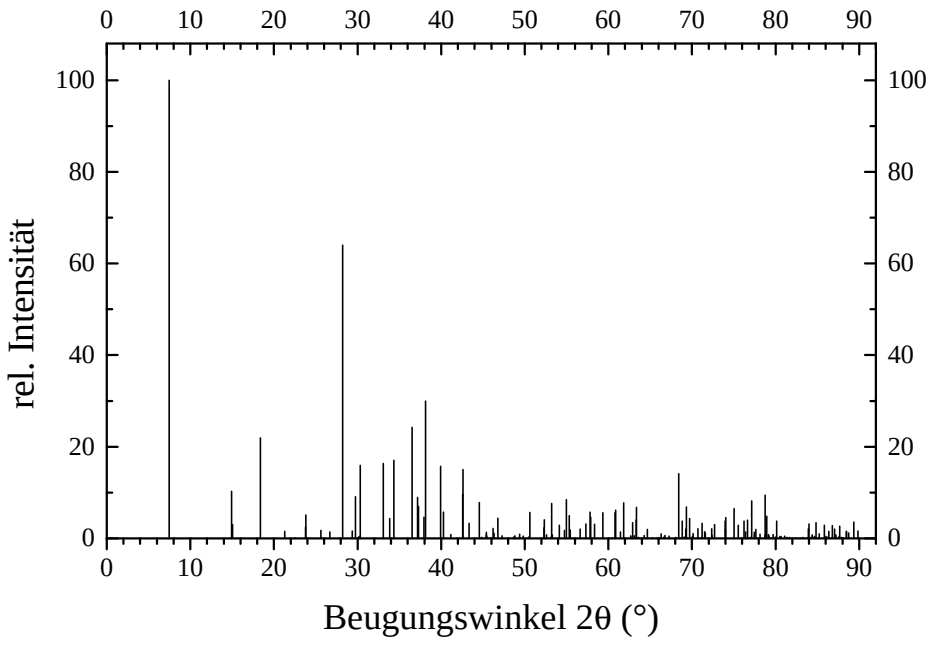


Abbildung 3.25 Mit den Parametern des Strukturmodells 1 (Möglichkeit 2) für AU_2Te_6 berechnetes Liniendiagramm; Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$. Es bietet sich ein Vergleich mit den Abb. 3.14.a,b in Kap. 3.3.1 an.

3.3.3.2.2 Strukturmodell 2

Verschiebt man die Schichtpakete des $CsTh_2Te_6$-Typs um a/2 gegeneinander, so erreicht man eine trigonal prismatische Koordination der A^+-Ionen und eine Reduzierung der Elementarzelle um b/2.

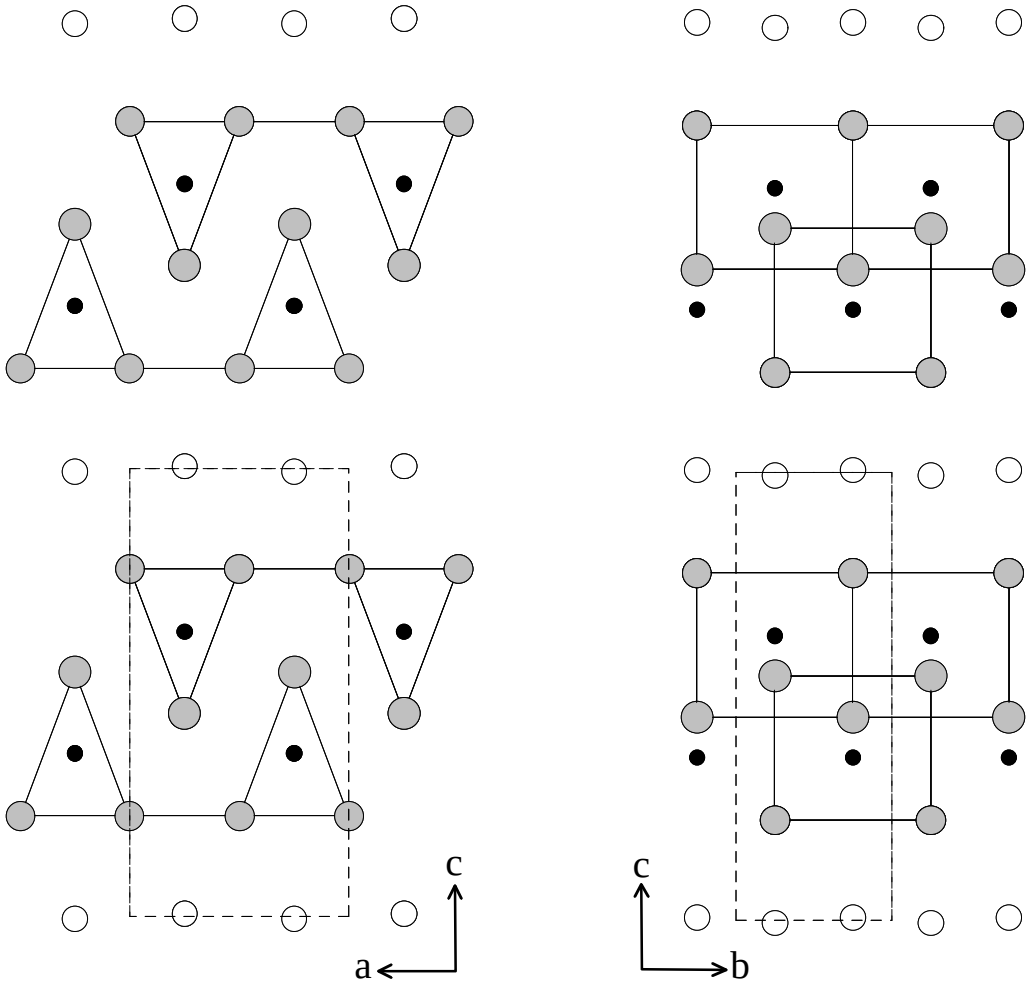


Abbildung 3.26 Darstellung des Strukturmodells 2 für AU_2Te_6; Raumgruppe Pmmn, Setting 2; links: Projektion längs [0 1 0], rechts: Projektion längs [1 0 0]; Alkalimetallionen sind weiß, Uranionen schwarz, Tellurionen grau dargestellt. Die A-Position ist statistisch zu 50 % besetzt. Das Koordinationspolyeder der A-Ionen ist ein trigonales Prisma.

Die C-Zentrierung geht verloren und die c-Gleitspiegelebene wird aufgrund der Translation um a/2 durch eine Diagonal-Gleitspiegelebene ersetzt. Die Punktsymmetrie der Atompositionen bleibt, ausgehend vom $CsTh_2Te_6$-Typ,

erhalten: m2m für die A-, U-, und Te(1)-Position und m.. für die Position der Te(2)-Ionen. Die Symmetrieelemente führen zur Raumgruppe Pmnm (Nr. 59). Um zur Standardaufstellung zu gelangen (Raumgruppensymbol Pmmn) muß der Ursprung der Elementarzelle um c/4 verschoben und folgende Gittertransformation durchgeführt werden:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot (\underline{a} \quad \underline{b} \quad \underline{c})_{\mathrm{Pmnm}} = (\underline{a}' \quad \underline{b}' \quad \underline{c}')_{\mathrm{Pmmn}} .$$

In der Raumgruppe Pmmn sind wiederum zwei Ursprungswahlen möglich, die sich durch eine Verschiebung der Elementarzelle um (1/4 1/4 0) unterscheiden. Die Gitterkonstanten und Atomkoordinaten sind in Tabelle 3.16 zusammengefaßt.

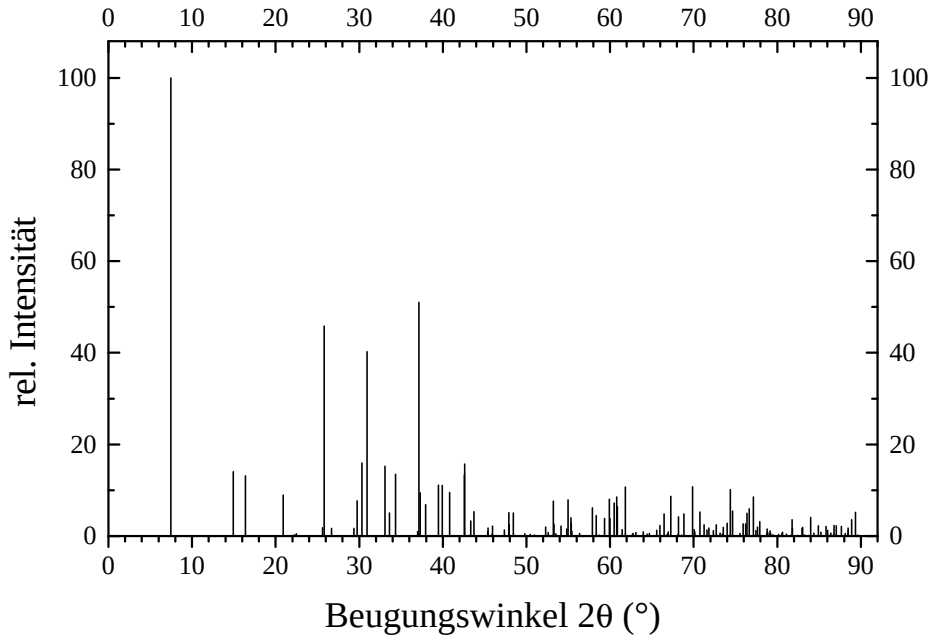


Abbildung 3.27 Mit den Parametern des Strukturmodells 2 für AU_2Te_6 berechnetes Liniendiagramm; Die Wärmebewegung wurde vernachlässigt: B_{iso} = 0. Vgl. Abb. 3.14 in Kap. 3.3.1.

Tabelle 3.16 Strukturparameter des Modells 2 für AU_2Te_6

Raumgruppe Pmmn (Nr. 59) a = 608,1 pm, b = 423,9 pm, c = 1185 pm								
		Aufstellung 1 i auf (1/4 1/4 0)			Aufstellung 2 i auf (0 0 0)			
Atom	Wyck.	x	y	z	x	y	z	SOF
A	2a	0	0	0,994	1/4	1/4	0,994	1/2
U	2b	0	1/2	0,364	1/4	3/4	0,364	1
Te(1)	2a	0	0	0,546	1/4	1/4	0,546	1
Te(2)	4f	0,2485	0	0,224	0,4985	1/4	0,224	1

3.3.3.2.3 Strukturmodell 3 und Diskussion

Führt man, ausgehend vom $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp (Raumgruppe Cmcm), eine Verschiebung benachbarter Schichtpakete um [1/2 0 1/4] gegeneinander durch, so kommen die Anionen angrenzender Te(2)-Schichten auf Lücke zueinander zu liegen. Es entsteht eine pyramidale Koordinationssphäre für die Alkalimetallionen, deren Position zum Erhalt der Stöchiometrie AU_2Te_6 wie im $CsTh_2Te_6$-Typ zu 50 % besetzt sein muß. Das Strukturmodell läßt sich in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ beschreiben. Die Gittertransformation erfolgt durch die Matrixoperation:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & x \end{pmatrix} \cdot \left(\underline{a} \quad \underline{b} \quad \underline{c}\right)_{Cmcm} = \left(\underline{a}' \quad \underline{b}' \quad \underline{c}'\right)_{P2_1/m} \qquad \text{(Gl. 3.6)}$$

mit $$x = \frac{-|b|}{2 \cdot \tan\beta} \ .$$

Die Pyramiden mit rechteckiger Grundfläche sind über Kanten zu Strängen verknüpft, die sich längs $[0\ 1\ 0]_{monoklin}$ eindimensional unendlich durch die Struktur hindurchziehen. Man würde erwarten, daß ein realer Kristall mit dieser Struktur ein eindimensionaler Alkalimetallionenleiter wäre.

Ohne Alkalimetallionen gelangte man zur Kristallstruktur von UTe_3, so daß man das vorliegende Modell als Interkalationsvariante der UTe_3-Struktur bezeichnen kann. Als Startwert für die Position des Alkalimetallions wurde

der Schwerpunkt der pyramidalen Koordination gewählt, den man durch arithmetische Mittelung der Koordinaten der Ligandenatome erhält. Zusammen mit den übrigen Strukturparametern sind die Koordinaten dieses Punktes in Tabelle 3.17 aufgeführt. Die Atomparameter x und z stellen nun für alle Atome zusätzliche Freiheitsgrade dar. Der monokline Winkel wurde von UTe_3 übernommen. Für die Netzebenenabstände des monoklinen Gitters muß gelten:

$$d_{100}(P2_1/m) = a(P2_1/m)\cdot\cos(\beta - 90°) = c(Cmcm)$$
$$d_{010}(P2_1/m) = b(P2_1/m) = a(Cmcm)$$
$$d_{001}(P2_1/m) = c(P2_1/m)\cdot\cos(\beta - 90°) = (b/2)(Cmcm)$$

Damit erhält man für die Kantenlängen der monoklinen Elementarzelle durch Auflösen der obigen Gleichungen

$$a(P2_1/m) = \frac{c(Cmcm)}{\sin\beta} = \frac{608{,}1\text{pm}}{\sin 97{,}87°} = 613{,}9\text{pm}$$
$$b(P2_1/m) = a(Cmcm) = 423{,}9\text{pm}$$
$$c(P2_1/m) = \frac{2370{,}3\text{pm}}{2\cdot\sin\beta} = 1196{,}4\text{pm}$$

Tabelle 3.17 Strukturparameter des Modells 3 für AU_2Te_6

Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) Gitterkonstanten: a = 613,9 pm, b = 427,9 pm, c = 1185,2 pm, β = 97,87 ° Zum Vergleich: Gitterkonstanten von UTe_3 [68]: a = 609,7 pm, b = 422,1 pm, c = 1031,2 pm, β = 97,87 °						
Atom	Wyck.	Lagesymmetrie	x	y	z	SOF
A	2e	m	0,881 [a)]	1/4	0,902 [a)]	1/2
U	2e	m	0,2851 [68]	1/4	0,6584 [68]	1
Te(1)	2e	m	0,7652 [68]	1/4	0,5649 [68]	1
Te(2)	2e	m	0,4421 [68]	1/4	0,1675 [68]	1
Te(3)	2e	m	0,8904 [68]	1/4	0,1568 [68]	1

[a)] Die Atomkoordinaten des Alkalimetallions entsprechen dem Schwerpunkt seines Koordinationspolyeders.

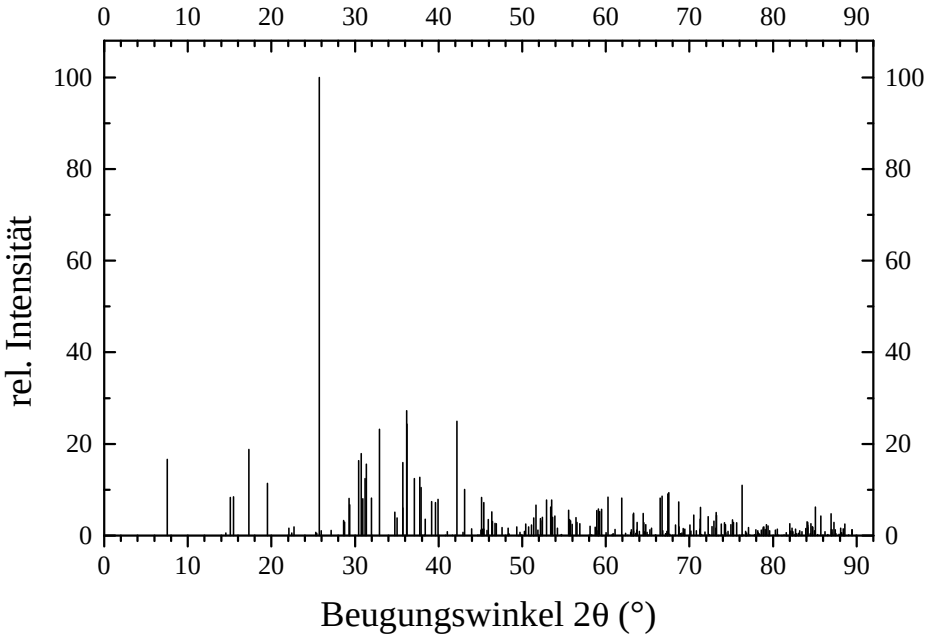


Abbildung 3.28 Mit den Parametern des Strukturmodells 3 für AU_2Te_6 berechnetes Liniendiagramm; Die Wärmebewegung wurde vernachläsigt: $B_{iso} = 0$. Vgl. Abb. 3.14 in Kap. 3.3.1.

UTe_3 kristallisiert isotyp zu $ZrTe_3$ (Die Strukturparameter von $ZrTe_3$ findet man im Anhang A.3.1). Elektrochemische Interkalationsexperimente an $ZrTe_3$ zeigten, daß pro mol $ZrTe_3$ maximal 1,9 mol Kupferionen in die $ZrTe_3$-Struktur eingelagert werden können [70]. Hierbei bilden sich die Interkalate Cu_xZrTe_3. Es wird angenommen, daß es sich bei den interkalierten Ionen um Cu^+-Ionen handelt [70]. Diese können für $1 < x < 1{,}9$ reversibel elektrochemisch wieder aus dem Kristall entfernt werden. Die Interkalation bis $x = 1$ ist irreversibel und bewirkt keine nennenswerte Vergrößerung der Gitterparameter. Letzteres deutet darauf hin, daß die Kupferionen in den van-der-Waals-Lücken zwischen den Schichtpaketen der $ZrTe_3$-Struktur eingelagert werden, denn der Radius eines Cu^+-Ions ist ca. 77 pm [20], während die Lücke zwischen den Schichtpaketen in $ZrTe_3$ ca. 320 pm beträgt [71]. Es ist denkbar, daß die Kupferionen die Positionen der Alkalimetallionen einnehmen, die durch das zuletzt beschriebene Strukturmodell 3 definiert werden. Offenbar erreicht die Struktur mit der Stöchiometrie $CuZrTe_3$ eine gewisse Stabilitätsgrenze. Der Interkalationsgrad $x = 1$ entspricht der Stöchimetrie, die man auch erhält wenn man im Strukturmodell 3 für AU_2Te_6 die Position

des Alkalimetallions vollständig besetzt. Hieraus würde die Formel $AUTe_3$ resultieren.

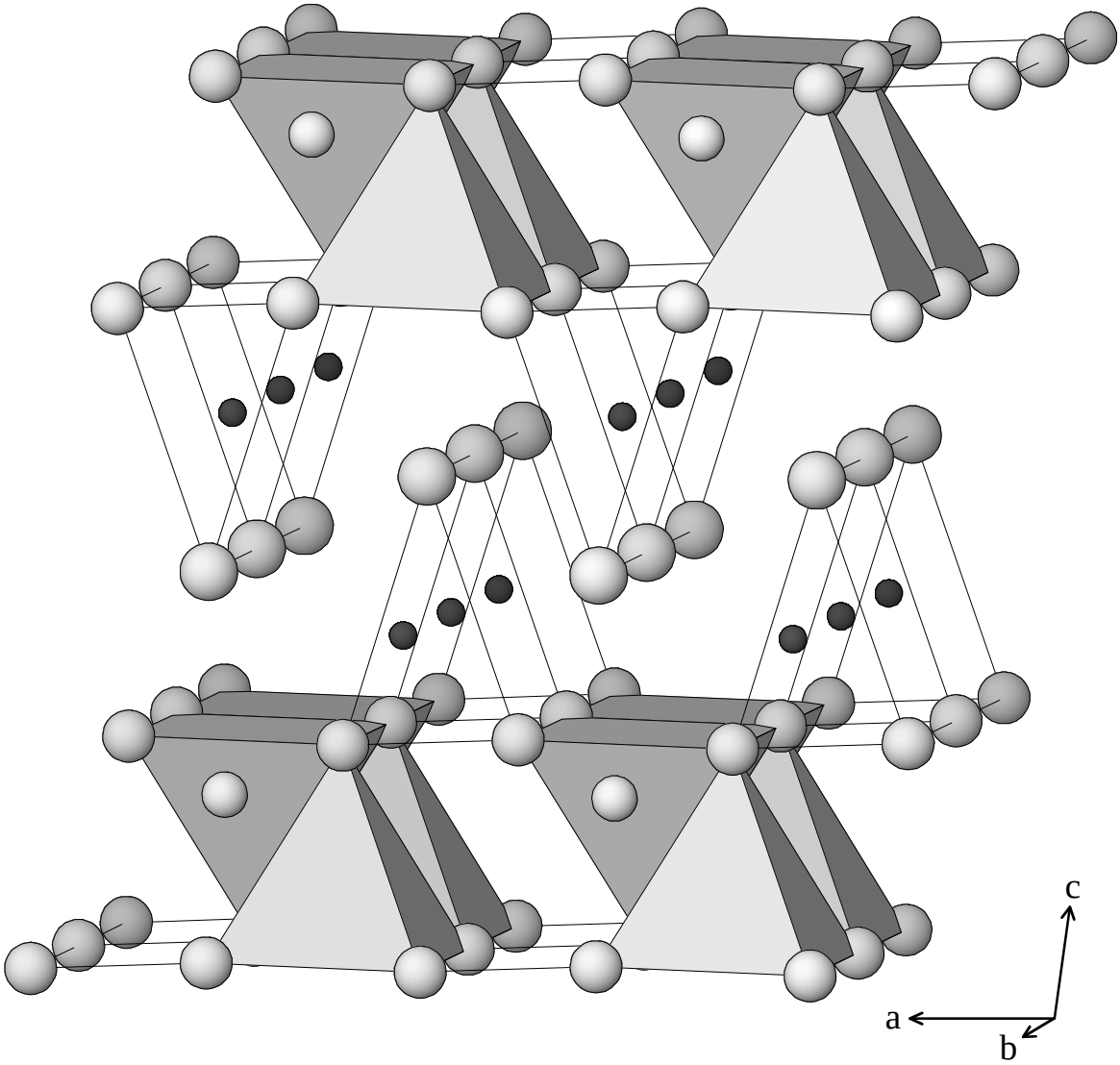


Abbildung 3.29 Darstellung des Strukturmodells 3 für AU_2Te_6
Uranionen sind dunkel-, Tellurionen hellgrau dargestellt. Die A-Position ist statistisch zu 50 % besetzt. Das Koordinationspolyeder der A-Ionen ist eine Pyramide mit rechteckiger Grundfläche. Zum Vergleich mit der Kristallstruktur von UTe_3 dient Abb. 3.16.

Die Lanthanoidsulfide $NaLnS_3$ (Ln = La, Ce) mit gleicher Stöchiometrie haben zweifellos strukturelle Ähnlichkeit mit dem beschriebenen Strukturmodell [74]. Sie besitzen jedoch nicht die für Cu_xZrTe_3 vermutete Struktur (Strukturmodell 3), sondern entsprechen weitgehend dem Strukturmodell 2

dieses Kapitels mit der Raumgruppe Pmmn (vgl. Tab. 3.16, Abb. 3.26), wobei zum Erreichen der durch die Formel $NaLnS_3$ gegebenen stöchiometrischen Zusammensetzung die Position der Natriumionen (2a) voll besetzt ist. Wie am Parameter z der Natriumionen zu erkennen ist (Tab. 3.18), sind diese sehr weit aus der Mitte (z = 0) des Raumes zwischen den Schichtpaketen ausgelenkt. Dies ist indirekt auf die Oxidationszahl 3 der Lanthanoidkationen zurückzuführen: Schreibt man die Formel für $NaLnS_3$ unter Berücksichtigung der Oxidationszahlen als

$$Na^{+}Ln^{3+}S(1)^{2-}\left[S(2)_2\right]^{2-} \quad ,$$

erkennt man, daß auf ein S(2)-Atom gerade ein Elektron übertragen wird, so daß es zu einer Einfachbindung, d.h. zur Bildung von $[S_2]^{2-}$-Hanteln kommt. Die Hantelbildung wird durch die S(2)—S(2)-Abstände bestätigt. Diese betragen innerhalb der Hanteln 210,7(3) pm in $NaLaS_3$ und 210,5(3) pm in $NaCeS_3$ [74] und sind damit in beiden Sulfiden unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle gleich. Die Abstände zwischen den Hanteln sind 364,5 pm in $NaLaS_3$ und 357,8 pm in $NaCeS_3$. Dies beweist nicht nur, daß geometrisch Paare von Schwefelatomen vorliegen, sondern festigt auch die Auffassung, daß die Atome in einem Paar durch eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind, denn die Bindungslänge wird von den unterschiedlichen Beträgen der Gitterparameter praktisch nicht beeinflußt.

Andere elektronische Verhältnisse herrschen in den Verbindungen AU_2Te_6 und ATh_2Te_6:

$$A^{+1}\left[Th^{+4}\right]_2\left[Te(1)^{-2}\right]_{2\infty}^{1}\left[Te(2)^{-(5/4)}\right]_4 .$$

Hier wird mehr negative Ladung auf die Te(2)-Atome übertragen, als auf die Se(2)-Atome in $NaLnS_3$ und auf die $[Te_2]^{2-}$-Hanteln in UTe_3 bzw. $ZrTe_3$, so daß sich auch die Bindungs- und Abstandsverhältnisse ändern. Die Tellurketten sind nahezu äquidistant (s. Kap. 3.3.2). Aus Extended-Hückel-Bandstrukturrechnungen [23] geht hervor, daß sich die Überlappungspopulation der Kristallorbitale (COOP) in äquidistanten oder schwach alternierenden Tellurketten bei Erhöhung ihrer negativen Ladung weniger ändert, als bei solchen mit stark alternierenden Abständen, wie z.B. in UTe_3. Äquidistante Tellurketten können demnach mehr Elektronen aufnehmen, als $[Te_2]^{2-}$-Hanteln.

Tabelle 3.18 Strukturparameter von $NaLaS_3$ und $NaCeS_3$ mit der Raumgruppe Pmmn (Nr. 59). Die Verbindungen sind, bis auf den Besetzungsparameter des Natriumions, isostrukturell zum Strukturmodell 2 für AU_2Te_6.

Die Strukturparameter wurden in die Standardaufstellung, Setting 2, analog zum Strukturmodell 2 transformiert. U.a. wurden hierzu folgende Ursprungsverschiebungen durchgeführt:

$NaLaS_3$: Ursprungsverschiebung [-1/2 0 -3/4]

$NaCeS_3$: Ursprungsverschiebung [-1/2 1/2 0]

Gitterparameter					
	a (pm)		b (pm)	c (pm)	
$NaLaS_3$	575,2		428,0	984,1	
$NaCeS_3$	568,3		423,8	980,2	
Atomparameter					
Atom	Wyck.	x	y	z	SOF
$NaLaS_3$					
Na	2a	1/4	1/4	0,8963	1
La	2b	1/4	3/4	0,3716	1
S(1)	2a	1/4	1/4	0,5638	1
S(2)	4f	0,4332	1/4	0,1802	1
$NaCeS_3$					
Na	2a	1/4	1/4	0,8985	1
Ce	2b	1/4	3/4	0,3719	1
S(1)	2a	1/4	1/4	0,5645	1
S(2)	4f	0,4352	1/4	0,1821	1

Sulfide und Selenide mit eindimensionalen äquidistanten oder nahezu äquidistanten Schwefel- bzw. Selenketten sind nicht bekannt. Selbst die Verbindungen KTh_2Se_6 und $RbTh_2Se_6$ [110], welche prinzipiell als polytype Varianten von KTh_2Te_6 und $CsTh_2Te_6$ bezeichnet werden können (vgl. Kap. 3.3.2 und 3.3.3.2.1), weisen keine höherdimensionale anionische Teilstruktur auf, sondern „weichen der Bildung quasi-äquidistanter Selenketten aus“, indem sich eine Ladungsdichtewelle ausbildet und ein Teil der Se_2^{2-}-Einheiten zu Se^{2-}-Ionen reduziert wird. Im Gegensatz zu den Telluriden des gleichen Formeltyps ist zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse der Selen-Partialstruktur kein delokalisierter Ansatz erforderlich.

Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit war die Kristallstruktur der einfachen binären Verbindung Rb_2Te noch nicht bekannt. Die einzigen auffindbaren Literaturangaben stammen aus dem Jahr 1939, wo man bei Beugungsexperimenten komplizierte Liniendiagramme erhielt, die aber nicht indiziert werden konnten. Dies ist in erster Linie auf die präparativen Schwierigkeiten bei der Synthese und auf die Problematik bezüglich der Handhabung der sehr oxidationsempfindlichen Substanz zurückzuführen. Weiterhin existieren nur sehr wenige Publikationen über apparative Techniken zur Synthese von Alkalimetalltelluriden in flüssigem Ammoniak, die zuverlässige präparative Ergebnisse erwarten lassen. Oft sind die in der Literatur beschriebenen Synthsetechniken nicht zur Darstellung der Alkalimetalltelluride, insbesondere der Rubidium- und Caesiumtelluride geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde eine neuartige Syntheseapparatur entwickelt, welche prinzipiell zur Darstellung aller Alkalimetallchalkogenide (außer den Oxiden) geeignet ist. Dies wurde durch die erfolgreiche Synthese der Verbindungen Na_2Te, NaTe, $NaTe_3$, K_2S, K_5Se_3, K_2Te, K_2Te_2, K_2Te_3, Rb_2Te, Rb_2Te_2, Rb_2Te_3, Cs_2Te und Cs_2Te_3 gezeigt. Die Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch, thermoanalytisch sowie durch energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) charakterisiert.

Die Kristallstruktur von Rb_2Te konnte durch Röntgenstrukturanalyse anhand von Pulverdaten gelöst werden. Hierbei stellte sich heraus, daß die Verbindung bei Raumtemperatur in zwei polymorphen Modifikationen vorliegen kann, von denen die eine (ω-Rb_2Te) metastabil ist und erst durch die (kinetisch kontrollierte, in der Literatur bisher nicht beschriebene) Synthese in flüssigem Ammoniak zugänglich wurde. Sie kristallisiert kubisch im anti-Flußspat-Strukturtyp, den auch alle leichteren Dialkalimetallmonochalkogenide einnehmen. Beim Erwärmen wandelt sich ω-Rb_2Te monotrop in das bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile α-Rb_2Te um, dessen Struktur dem anti-Cotunnit-Typ (anti-$PbCl_2$-Typ) zuzuordnen ist. α-Rb_2Te ist also isostrukturell zu den Caesiumchalkogeniden Cs_2Te, Cs_2Se und Cs_2S. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Nachbarverbindungen Rb_2Se, K_2Te und Cs_2Te bei Raumtemperatur und Normaldruck stets nur in einer einzigen Modifikation vorliegen. Damit nimmt Rb_2Te eine einzigartige Zwischenstellung ein zu allen leichteren homologen Verbindungen (Li_2O bis Rb_2Se) einerseits und den Caesiumchalkogeniden andererseits. Durch die Struktur-

analyse des Rubidiumtellurids konnten die Untersuchungen zum kristallinen Aufbau der Alkalimetallmonochalkogenide (bei Raumtemperatur und Normaldruck), die Zintl, Harder und Dauth 1934 begannen, abgeschlossen werden.

Neben ω-Rb_2Te und α-Rb_2Te besitzt Rubidiumtellurid noch zwei weitere Modifikationen, die bei höheren Temperaturen über stabile Existenzbereiche verfügen. Die Röntgenstrukturanalyse von β-Rb_2Te (Existenzbereich 660 bis 745 °C) zeigte, daß diese Modifikation im Strukturtyp des Ni_2In kristallisiert. Dieser Strukturtyp stellt den Aristotyp des Cotunnit-Typs dar. Dies zeigt sich auch in topologischen Ähnlichkeiten von α- und β-Rb_2Te, die bei ca. 745 °C im thermodynamischen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Die vierte Modifikation, γ-Rb_2Te, deren Existenzbereich von 745 bis zur Schmelztemperatur 860 °C reicht, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend charakterisiert werden, weil die Beugungsexperimente an der hochempfindlichen Verbindung bei Temperaturen über 750 °C erhebliche Schwierigkeiten bereiteten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Kristallstruktur einer speziellen polytypen Modifikation der nichtstöchiometrischen Verbindung $U_{0,9}Te_3$ detailliert zu untersuchen. $U_{0,9}Te_3$ ist aus Schichtpaketen aufgebaut, die auf unterschiedliche Weise übereinander gestapelt sein können. Daher zeigt $U_{0,9}Te_3$ das Phänomen der Polytypie. Die Synthese über chemische Transportreaktionen ermögicht die Darstellung verschiedener Stapelvarianten. Die Nichtstöchiometrie ist vermutlich auf die elektronischen Verhältnisse, insbesondere auf schwer bestimmbare Oxidationsstufe des Urans zurückzuführen [23]. Dies zeigt sich z.B. darin, daß die einfachste Modifikation, 2O-$U_{0,9}Te_3$, die Struktur des (stöchiometrischen!) $NdTe_3$-Typs besitzt.

Die Kristallstruktur der in dieser Arbeit näher untersuchten Modifikation $6O^1$-$U_{0,9}Te_3$ ist durch eine immer wiederkehrende Abfolge von in sich identischen Struktureinheiten beschreibbar, die mit der Stapelfolgenotation A B A D C D bezeichnet wird. Mit der vorliegenden Strukturanalyse werden die Vermutungen über mögliche Abfolgen von Schichtpaketen bestätigt.

In Kapitel 2.4 werden systematische Untersuchungen zu Feinheiten in der Kristallstruktur von Urantrisulfid US_3 beschrieben. Es wurde bisher angenommen, daß diese Verbindung isotyp zu USe_3 und UTe_3 im monoklinen Zirkontriselenid-Strukturtyp kristallisiert. Eigene Untersuchungen an Einkristallen, die über chemische Transportreaktionen gewonnen wurden, zeigten jedoch im Beugungsexperiment zusätzlich zu den erwarteten Interferenz-

maxima Überstrukturreflexe geringer Intensität, die auf Abweichungen von der angenommenen monoklinen Basisstruktur schließen lassen. Die Verzerrung der Struktur tritt jedoch nur bei einem von zwei untersuchten Kristallen deutlich in Erscheinung und ist so gering, daß eine Strukturverfeinerung im monoklinen Kristallsystem, die in dieser Arbeit erstmalig erfolgte, eindeutig die Zuordnung zum vermuteten $ZrSe_3$-Basisstrukturtyp erlaubt.

Zusätzlich zu den üblichen Methoden zur Charakterisierung, wie z.B. Röntgenbeugung, chemische Analytik und Pyknometrie, wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der magnetischen Suszeptibilität und die Infrarot-Spektroskopie verwendet, um mögliche Ursachen für die strukturellen Abweichungen zu finden, die für das Auftreten der Überstrukturreflexe verantwortlich sind. Die Auswertung aller durchgeführten Experimente und der physikalischen Messungen zeigte, daß die Ursache für die Überstruktur wahrscheinlich in einer Auslenkung der Uranatome senkrecht zur Richtung linearer Uranketten längs der monoklinen b-Achse liegt. Die Ursache für die Auslenkungen ist wiederum im interatomaren U-U-Abstand der linearen Uranketten zu suchen, der in der Reihe UTe_3-USe_3-US_3 immer kürzer wird. Dies führt einerseits zu Coulombscher Repulsion der hochgeladenen Kationen, andererseits kommt es durch die stärkere Überlappung von 5f-Orbitalen in US_3 zu einer größeren Itineranz der 5f-Elektronen, die vermutlich einen anderen Mechanismus der Elektronenleitung bewirkt, wie in der Verbindung UTe_3. Nach den Ergebnissen der magnetischen Messungen und der Leitfähigkeitsmessungen ist es wahrscheinlich, daß in US_3 die Uran-Teilstruktur in erster Linie für die Elektronenleitung verantwortlich ist, während in UTe_3 hauptsächlich die anionische Teilstruktur am Transport der Elektronen beteiligt sein dürfte [96]. Für UTe_3 kann man annehmen, daß die halbleitende Eigenschaft mit dem klassischen Energiebändermodell zu erklären ist, wo eine Bandlücke E_g das Valenzband vom Leitungsband trennt. Im Gegensatz dazu geschieht die Bewegung der Leitungselektronen in US_3 vermutlich durch einen Hüpf-Mechanismus zwischen benachbarten Uranionen, da die 5f-Elektronen sich in einem Zustand befinden, der in der Literatur als "virtuell gebunden" bzw. "resonant" [105] bezeichnet wird. Dies äußert sich einerseits im Wert für E_g, der größer ist, als in UTe_3, aber kleiner, als man es nach Bandstrukturberechnungen [102] für die Schwefel-Partialstruktur erwarten würde:

$$E_g(US_3) = 0{,}327 \text{ eV}$$
$$E_g(US_3)_{theor.} \approx 1{,}8 \text{ eV}$$
$$E_g(UTe_3) = 0{,}150 \text{ eV}.$$

Ferner zeigt sich der resonante Zustand im Temperaturverhalten der magnetischen Suszeptibiliät, das sich im Fall der Verbindungen US_3 und USe_3 deutlich von dem des UTe_3 unterscheidet. Insbesondere treten antiferromagnetische Ordungsphänomene bei UTe_3 deutlicher zutage, als bei den leichteren Uranchalkogeniden. Dies ist als Indiz für das Vorliegen lokalisierter 5f-Elektronen in UTe_3 zu werten.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten Alkalimetallurantelluride (Kap. 3) sind Substanzen, die bisher gänzlich unbekannt waren. Neben der Verbindung $CsUTe_6$, deren Darstellung, Literaturangaben zufolge, bisher nicht gezielt durchgeführt worden ist, sind es die einzigen existierenden Alkalimetallurantelluride. Es handelt sich im einzelnen um K_2UTe_3, Rb_2UTe_3, KU_2Te_6, RbU_2Te_6 und CsU_2Te_6.

Die Synthese von K_2UTe_3-Einkristallen läßt sich vollständig reproduzierbar und gezielt mit einer Technik durchführen, die in drei Stufen gegliedert werden kann: Zunächst wird K_2Te_3 aus den Elementen in flüssigem Ammoniak mit Hilfe der neu entwickelten Syntheseapparatur (Kap. 1) hergestellt. Dieses wird im zweiten Schritt in Kieselglasampullen mit Uran zur Reaktion gebracht, wobei es sich um eine Schmelzflußreaktion handelt. Die Zusammensetzung der Schmelze ist mit dem Molverhältnis $U : K_2Te_3 = 1 : 2$ exakt definiert und führt mit praktisch 100 %iger Ausbeute zum kristallinen Produkt K_2UTe_3, wobei der einfache Überschuß an K_2Te_3, das Flußmittel, durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak zurückgewonnen wird und beliebig weiterverwendet werden kann.

Diese Technik ist prinzipiell auf bestimmte ionische Chalkogenide übertragbar und ermöglicht die Erschließung eines größeren Bereiches bisher noch wenig erforschter Verbindungsklassen, wie z.B. ternäre Lanthanoidtelluride des Formeltyps $ALnTe_2$. Die Synthesetechnik unterscheidet sich im wesentlichen darin von der bekannten "Reactive-Flux-Method" [74], daß exakte Kenntnis der Zusammensetzung der Schmelzreguli vorliegt, die Produkte thermodynamisch stabil sind und die Darstellung gezielt und reproduzierbar ist. Dies ist bei der Synthese ternärer Alkalimetallactinoidtelluride bisher nicht erfüllt gewesen.

Die Einkristallstrukturanalyse von K_2UTe_3 ergab eine aufgefüllte $AlCl_3$-Struktur bzw. eine Substitutionsvariante des NaCl-Typs. K_2UTe_3 ist der zweite Vertreter dieses Strukturtyps, der nach dem ersten Vertreter Li_2MnO_3 [28] in dieser Arbeit als Li_2MnO_3-Typ bezeichnet wird. Die Kristallstruktur von K_2UTe_3 kann nicht als Schichtstruktur bezeichnet werden, hat jedoch

einen gewissen zweidimensionalen Charakter, der durch die geordnete Besetzung der Oktaederlückenschichten mit Kalium- und Uranionen hervorgerufen wird. Die vierwertigen Uranionen findet man nur in jeder zweiten Schicht, sodaß sowohl die im Vergleich zu Kalium höhere Ladung, als auch der kleinere Ionenradius von Uran eine Auswirkung auf die Topologie der Struktur und auf die Morphologie der Kristalle haben.

Die Verbindung Rb_2UTe_3 kristallisiert isotyp zu K_2UTe_3, kann aber nicht durch eine Schmelzflußreaktion, sondern durch stöchiometrischen Ansatz der Edukte Rb_2Te_3 und Uran (1 : 1) in Form von polykristallinen Proben dargestellt werden. Gleiches gilt für die Verbindungen des Typs AU_2Te_6, deren Kristallstrukturanalyse anhand von Pulverdaten nicht mit ausreichender Präzision durchgeführt werden konnte. Nichtsdestoweniger konnte durch zahlreiche Syntheseexperimente, röntgenographische, pyknometrische und differenzthermoanalytische Untersuchungen deren Existenz nachgewiesen sowie die Zugehörigkeit zum $CsTh_2Te_6$-Strukturtyp [26, 27] angenommen werden.

Die Versuche einer sicheren Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Rietveldmethoden schlugen fehl, weil einerseits die Textureffekte beim Beugungsexperiment mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht korrekt berücksichtigt werden konnten. Andererseits ist anzunehmen, daß die mechanische Beanspruchung der duktilen Substanzen bei der Herstellung der Pulverpräparate zu strukturellen Veränderungen führte. Daher wurden hypothetische Strukturmodelle entworfen und diskutiert, die aus Verschiebungen von Schichteinheiten, aus denen die Strukturen formal aufgebaut sind, resultieren könnten. Diese Überlegungen hatten keinen Erfolg in bezug auf die gegenwärtige Problematik: Die Strukturanalyse der Verbindungen des Typs AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs) bleibt bis auf weiteres unvollständig. Für spätere Analysen ähnlicher Kristallstrukturen, z.B. von Verbindungen mit interkalierten Alkalimetallionen, können die entworfenen Strukturmodelle jedoch von Nutzen sein.

Ausblick

Die Hochtemperaturuntersuchungen an Rb_2Te zeigten, daß die Modifikation β-Rb_2Te Ni_2In-Struktur besitzt, während die bei Raumtemperatur stabile Modifikation im anti-$PbCl_2$-Strukturtyp kristallisiert. Dies ist mit den Ergebnissen früherer Hochdruckexperimente nicht vereinbar, nach denen Na_2Te die gleichen Phasenumwandlungen bei Druckerhöhung durchführt. Es stellt sich die Frage nach dem Hochdruckverhalten von Rb_2Te und dem Hochtemperaturverhalten der anderen Alkalimetallchalkogenide. Nur durch weitere Experimente kann für dieses untypische Verhalten eine Erklärung gefunden werden.

Weiterhin steht die Strukturlösung der Modifikation γ-Rb_2Te bei Temperaturen über 750 °C noch aus, wodurch das Hochtemperaturverhalten von Rb_2Te abschließend beschrieben wäre.

Die Untersuchung des genauen Zusammenhangs zwischen Präparationsbedingungen und Stapelfolge der polytypen Modifikationen in $U_{0,9}Te_3$ durch sorgfältig durchgeführte Transportexperimente würde die Untersuchungen zu dieser Verbindung abrunden und könnte zu einem tiefergehenden Verständnis über die Ursachen für das Phänomen der Polytypie führen, diese Ursachen sind bis heute noch nicht geklärt.

Die Bestimmung von genauen Atomparametern in Urantrisulfid wurde bisher nicht durchgeführt, da die Qualität der Meßdaten hierzu nicht ausreichte. Die Züchtung weiterer Kristalle und die Suche nach Überstrukturreflexen würde zu einem klareren Bild über die Verzerrung in bezug auf die monokline Basisstruktur führen, als dies durch Analyse eines einzigen Datensatzes mit deutlichen Überstrukturreflexen möglich ist. Insbesondere sollte an einem Einkristall guter Qualität eine Datensammlung mit Synchrotonstrahlung erfolgen, damit die Intensität der Überstrukturreflexe für eine konventionelle Strukturverfeinerung im triklinen Kristallsystem ausreichend ist.

Sinnvoll wären sicher auch richtungs- und temperaturabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an größeren Kristallen der Urantrichalkogenide, um das unterschiedliche und komplizierte Verhalten der 5f-Elektronen in den genannten Verbindungen zu beleuchten. Ebenso interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage nach der magnetischen Struktur der Urantrichalkogenide bei niedrigen Temperaturen, die durch Neutronenbeugungsexperimente bestimmbar ist. Sie stellt die Grundlage zur weiterführ-

enden Interpretation des Verhaltens der magnetischen Suszeptibilität und ganz besonders der beobachteten Ordungsphänomene dar, die ja für UTe_3 einerseits und USe_3 bzw. US_3 andererseits so unterschiedlich sind.

Die Kristallchemie der ternären Alkalimetallurantelluride ist noch weitgehend unerforscht. Die Wissenschaft sieht sich zunächst vor die wichtige Aufgabe gestellt, die thermodynamischen Grundlagen durch Untersuchung von Schmelzdiagrammen zu legen. Dies ist durch systematische Syntheseexperimente und der damit verbundenen Suche nach neuen Verbindungen erreichbar, deren Existenz oder Nichtexistenz bereits Licht in die Thermodynamik dieser interessanten Verbindungsklasse bringen können.

Anhang

Anhang zu Kapitel 1

A.1.1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten von Rb_2Te

Die Auswertung der Diffraktogramme geschah im Fall von ω-Rb_2Te und β-Rb_2Te mit dem Programm WIN-RIETVELD [31], im Fall von α- mit GSAS [32].

A.1.1.1 w-Rb_2Te

h	k	l	2θ	I_{cal}	I_{obs}
0	0	2	20,8921	307	294
0	2	2	29,7219	9236	9289
1	1	3	35,0077	2108	1865
2	2	2	36,6191	87	45
0	0	4	42,5414	1642	1546
1	3	3	46,5743	916	852
0	2	4	47,8592	101	91
2	2	4	52,7627	3313	3261
1	1	5	56,2385	510	465
3	3	3		170	155
0	4	4	61,7425	985	960
1	3	5	64,9094	647	631
0	0	6	65,9464	7	5
2	4	4		28	19
0	2	6	70,0168	1303	1240
3	3	5	73,0008	225	185
2	2	6	73,9845	18	7

4	4	4	77,8748	313	272
1	1	7	80,7548	169	141
1	5	5		169	141
0	4	6	81,7092	13	8

A.1.1.2 a-Rb_2Te

Es sind alle gemessenen Reflexe aufgeführt, bei denen das Quadrat der Strukturamplitude über einem Prozent des Maximalwertes liegt:
$(F_{obs})^2 > 0{,}01(F_{obs,max})^2$

h	k	l	d (pm)	$(F_{obs})^2$	$(F_{cal})^2$
0	1	1	496,61	2,82694	2,75346
1	0	2	467,40	4,68257	4,59233
2	0	0	448,30	7,88269	8,03094
1	1	1	434,42	1,9494	1,92169
1	1	2	358,09	14,79214	14,56333
2	1	0	349,27	16,41959	16,80309
2	0	2	346,91	9,51015	9,56494
1	0	3	338,18	12,00129	11,18595
2	1	1	332,77	36,02965	36,19078
0	1	3	305,40	54,10893	52,65872
2	1	2	294,49	1,43474	1,21624
1	1	3	289,09	10,58331	10,78634
3	0	1	288,33	12,24299	12,73928
2	0	3	283,12	8,96229	8,90751
0	2	0	278,58	100	99,54882
0	0	4	273,86	32,15276	29,09765
3	0	2	262,35	31,83049	32,29133
3	1	1	256,07	9,12343	9,59716
2	1	3	252,40	14,40219	14,18305
1	2	2	239,30	3,49017	3,17531
1	1	4	237,03	1,05382	1,10796
2	2	0	236,61	5,39156	5,67193
2	0	4	233,70	12,35578	11,80148
3	0	3	231,28	2,31099	2,66581

4	0	0	224,15	14,46342	14,52465
4	0	1	219,60	5,16919	5,20464
2	2	2	217,21	6,6194	6,39704
1	2	3	215,02	7,15759	7,22849
1	0	5	212,83	7,9117	7,88269
4	0	2	207,45	3,4096	3,2807
0	1	5	203,89	3,68998	3,26781
3	2	1	200,34	8,75282	8,56268
1	1	5	198,81	2,65292	2,61811
2	2	3	198,57	6,11666	6,06832
2	0	5	196,84	4,59555	4,64712
0	2	4	195,29	21,16017	20,63165
4	1	2	194,41	3,30648	3,52884
4	0	3	191,03	1,74509	1,7467
3	2	2	190,99	22,97454	22,97132
3	1	4	189,83	16,94489	16,70964
2	1	5	185,60	4,98872	4,66001
0	3	1	183,10	2,19239	1,61134
0	0	6	182,57	2,4515	2,25782
4	1	3	180,70	1,96487	2,30841
1	3	1	179,40	1,0232	1,06961
2	2	4	179,04	9,18466	8,83339
1	0	6	178,90	16,20367	15,47857
3	2	3	177,94	1,77602	1,78376
4	2	0	174,64	10,13535	10,64131
4	0	4	173,46	9,51015	9,74541
1	3	2	172,59	7,17048	6,53883
4	2	1	172,46	4,07348	3,6223
2	3	0	171,58	7,99227	7,81502
5	0	2	170,42	13,08089	13,64808
1	1	6	170,34	1,83274	1,9001
2	3	1	169,51	17,59265	17,54431
1	2	5	169,12	5,48179	5,49468
2	0	6	169,09	13,84467	13,90267
5	1	1	168,66	24,44086	24,99194
3	1	5	168,43	16,05543	16,27135
4	2	2	166,38	2,36481	2,26684
0	3	3	165,54	26,08766	26,68385

5	1	2	162,97	1,1418	1,05189
1	3	3	162,79	6,2069	5,62681
2	1	6	161,80	1,68095	1,48727
5	0	3	160,96	1,97454	1,90332
2	2	5	160,76	3,37738	3,3387
4	2	3	157,55	1,08347	1,28972
3	3	1	156,13	5,51724	5,42378
3	0	6	155,80	4,9146	4,76313
2	3	3	155,29	8,02449	7,95682
5	1	3	154,63	6,74509	6,90622
1	0	7	154,16	1,25008	1,29778
0	2	6	152,70	1,56494	1,81051
4	1	5	150,83	2,17499	2,16403
0	1	7	150,66	23,49017	22,56204
1	2	6	150,53	12,39123	11,81115
5	0	4	150,02	15,89107	15,80728
1	1	7	148,58	6,28102	5,87818
6	0	1	148,06	2,7902	2,72768
4	2	4	147,25	7,51531	7,3864
5	2	2	145,37	9,6584	10,66065
2	2	6	144,55	11,34064	10,34805
6	1	1	143,10	3,73187	3,74476
2	1	7	142,81	1,2243	1,2446
0	3	5	141,67	1,37286	1,53045
4	0	6	141,56	1,59362	1,7467
1	3	5	139,93	1,8176	1,71383
6	1	2	139,57	1,93651	1,90719
5	2	3	139,37	1,35385	1,39059
0	4	0	139,29	37,09314	38,2533
3	0	7	138,64	3,11731	3,00612
4	3	2	138,37	1,92298	1,87013
4	1	6	137,20	4,54721	4,12504
3	3	4	136,69	9,14599	8,91073
3	2	6	135,98	3,74476	3,79955
2	3	5	135,08	2,56623	2,62552
5	1	5	134,65	6,41637	6,70964
1	4	2	133,49	1,92846	1,67644
4	3	3	133,16	1,6281	1,47277

2	4	0	133,02	3,33548	3,03964
5	2	4	132,09	12,04963	11,9884
6	0	4	131,18	3,59652	3,72543
2	0	8	130,96	9,04608	8,94618
6	2	1	130,74	2,04351	2,01772
2	4	2	129,26	2,37351	2,50725
1	3	6	128,84	1,01386	1,03835
1	4	3	128,79	2,62746	2,67805
5	3	1	128,12	14,90171	14,69223
3	3	5	128,01	9,80986	9,69707
5	0	6	127,93	4,72446	4,69868
2	1	8	127,48	3,24525	2,9175
7	0	1	127,22	1,52949	1,42185
4	2	6	126,20	1,42282	1,26716
3	4	1	125,42	3,31292	3,45472
4	1	7	125,04	11,45988	11,47921
2	4	3	124,98	2,53722	2,53658
7	0	2	124,72	15,54947	16,17145
3	0	8	124,49	1,32034	1,37512
0	4	4	124,15	9,15566	9,40703
3	2	7	124,12	2,25814	2,32291
7	1	1	124,03	3,43861	3,5514
3	4	2	123,02	11,41798	10,44151
7	1	2	121,71	2,68772	2,7135
5	3	3	121,63	4,10893	4,0767
3	1	8	121,49	1,54753	1,47825
6	1	5	120,53	5,64615	5,92975
4	3	5	119,75	1,40541	1,40767
0	3	7	119,67	13,56107	13,50306
2	4	4	119,65	4,42153	4,39897
6	2	4	118,68	2,96938	3,01579
1	3	7	118,62	3,55785	3,57074
2	2	8	118,51	7,05124	7,0029
4	4	0	118,31	5,00483	5,00806
1	1	9	117,88	8,28875	7,61521
4	4	1	117,62	1,57944	1,51176
4	0	8	116,85	3,92846	3,87689
1	4	5	116,55	2,22881	2,28199

5	2	6	116,26	3,39671	3,74799
6	3	1	115,77	2,26652	2,31131
7	2	1	115,72	1,14889	1,12311
4	4	2	115,64	1,0058	0,92266
2	3	7	115,62	1,03803	0,94102
6	3	2	113,88	1,07154	1,10087
7	2	2	113,83	12,50725	12,75862
2	4	5	113,70	1,50918	1,4834
3	2	8	113,65	1,16275	1,11956
6	1	6	113,22	2,42153	2,26426
3	0	9	112,73	2,96906	2,7106
4	3	6	112,58	2,65388	2,42894
8	0	0	112,08	4,92104	6,69997
5	3	5	111,16	4,47954	4,41186
0	4	6	110,74	1,08959	1,02739
7	0	5	110,58	1,70093	1,59459
3	1	9	110,49	5,97164	5,5688
1	4	6	109,90	5,80406	5,88141
8	1	0	109,87	5,11441	5,17886
0	0	10	109,54	1,96487	1,99646
8	1	1	109,33	1,33355	1,52304
5	0	8	108,83	4,4183	4,4602
1	0	10	108,73	8,27908	8,06961
4	4	4	108,61	3,91234	3,74799
7	1	5	108,46	9,68418	9,46181
1	5	2	108,39	2,10828	2,08895
2	5	0	108,14	2,69546	2,65711
6	0	7	108,07	1,14019	1,12246
5	4	2	107,85	5,72027	5,59459
4	2	8	107,76	3,24202	3,18982
2	5	1	107,62	6,22301	6,23912
2	4	6	107,51	4,8018	4,8147
8	0	3	107,14	1,61714	1,76829
2	3	8	107,02	1,68708	1,76764
4	0	9	106,96	1,20722	1,23332
1	1	10	106,72	3,34837	3,2388
0	5	3	106,58	10,56397	10,02256
2	0	10	106,41	1,05027	0,9942

6	1	7	106,10	1,5311	1,60651
1	5	3	105,83	2,10635	2,16597
4	3	7	105,57	7,4573	7,2156
8	1	3	105,21	3,48373	3,50306
4	1	9	105,04	2,57847	2,5875
7	3	1	104,96	2,36126	2,369
7	0	6	104,86	1,32356	1,32871
3	2	9	104,49	2,10216	2,11247
8	2	0	103,98	5,398	5,40767
3	5	1	103,94	2,26909	2,27296
3	4	6	103,84	2,06123	2,06445
8	0	4	103,73	3,7931	3,80277
2	5	3	103,69	3,28714	3,29359
7	3	2	103,54	1,6671	1,67386
6	3	5	102,81	3,71898	3,73832
7	2	5	102,77	1,25137	1,25782
5	4	4	102,08	5,69127	5,73638
0	2	10	101,94	1,60071	1,61586
5	2	8	101,37	3,58363	3,57074
1	2	10	101,29	6,51305	6,49694
1	3	9	101,15	5,00483	4,95972
6	0	8	100,96	8,54657	8,54979
8	2	3	100,00	1,40896	1,3951
8	0	5	99,78	2,29842	2,26523
4	0	10	98,42	2,06091	2,00129
3	4	7	98,26	1,04222	1,1534
6	3	6	98,16	1,34451	1,36545
7	2	6	98,13	1,4154	1,11956

A.1.1.3 b-Rb_2Te

h	k	l	2θ	I_{cal}	I_{obs}
0	1	0	16,734	2654	26419
0	0	2	19,296	2319	3834
0	1	1	19,334	6761	6768
0	1	2	25,648	27526	26183

1	1	0	29,197	19245	20002
0	1	3	33,775	3087	4043
0	2	0	33,841	694	876
1	1	2	35,239	4763	4762
0	2	1	35,260	1142	1114
0	0	4	39,172	1638	2179
0	2	2	39,250	2375	4139
0	1	4	42,870	5	85
0	2	3	45,238	734	1023
1	2	0	45,290	405	519
1	1	4	49,595	1511	1224
1	2	2	49,660	791	706
0	3	0	51,772	528	1506
0	1	5	52,665	398	587
0	2	4	52,712	38	57
1	2	3	54,754	439	523
0	3	2	55,765	392	598
0	0	6	60,376	4	22
2	2	0	60,546	138	737
0	2	5	61,354	124	397
1	2	4	61,396	50	171

A.1.2 Berechnung von effektiven Koordinationszahlen

Nach Fink und Hoppe [45] werden alle interatomaren Abstände zum Zentralteilchen (i = 1, ..., n) zunächst im Verhältnis der Ionenradien auf „effektive Ionenradien“ (auch „fiktive Ionenradien) r* umgerechnet:

$$r^*(a)_i = d(a-b)_i \cdot \frac{r(a)}{r(a)+r(b)} \qquad \text{(Gl .1.6)}$$

r(a) Ionenradius des Ions a
r(b) Ionenradius des Ions b
d(a-b) Abstand zwischen a und b.

Aus den effektiven Ionenradien wird dann durch eine exponentiell gewichtete Mittelung ein „mittlerer effektiver Ionenradius“ (MEFIR) für das jeweilige Zentralion berechnet:

$$\mathrm{MEFIR} = \frac{\sum_{i=1}^{n} r_i^* \cdot e^{\left(1-\left(\frac{r_i^*}{r_1^*}\right)^6\right)}}{\sum_{i=1}^{n} e^{\left(1-\left(\frac{r_i^*}{r_1^*}\right)^6\right)}} \qquad \text{(Gl. 1.7)}$$

n Zahl der umgebenden Atome

r_1^* kleinster effektiver Ionenradius.

Unter dessen Verwendung erhält man gemäß Gleichung 1.8 Werte für die „effektive Koordinationszahl“, ECoN.

$$\mathrm{ECoN} = \sum_{i=1}^{n} \cdot e^{\left(1-\left(\frac{r_i^*}{\mathrm{MEFIR}}\right)^6\right)} \qquad \text{(Gl. 1.8)}$$

Durch den Term $\left(\frac{r_i^*}{r_1^*}\right)^6$ ergeben sich bei klassischen Strukturen mit einfachen dichtesten Kugelpackungen die üblichen Koordinationszahlen [45]. Die ECoN gestattet aber auch bei einer komplizierten Struktur die Angabe von berechneten Koordinationszahlen.

Anhang zu Kapitel 2

A.2.1 Röntgen-Pulverbeugungsdaten von $U_{0,9}Te_3$

Die Gitterparameter von $U_{0,9}Te_3$ wurden zusätzlich zu den Einkristalluntersuchungen (s. Kap. 2.3) erneut anhand von Pulverdaten verfeinert. Das hierzu verwendete Diffraktogramm ist in Abb. 2.11 (Kap. 2.3.4) dargestellt. Als Elementarzelle der in mehreren polytypen Modifikationen vorkommenden Verbindung erwies sich diejenige des 2O-$U_{0,9}Te_3$ als am besten geeignet zur Beschreibung des Pulverdiffraktogramms.

Die Verfeinerung der Gitterparameter mit dem Programm FORMFIT [30] ergab die folgenden Kantenlängen der orthorhombischen Elementarzelle:

a = 435,67(1) pm
b = 2479,50(5) pm
c = 434,78(1) pm.

Die aufgeführten Reflexe besitzen eine Mindestintensität von einem Prozent der Maximalintensität: $I \geq 0{,}01 I_{max}$.

h	k	l	d (pm)	I
0	4	0	621,57	25
1	1	0	429,90	1
0	6	0	414,00	1
1	5	0	327,76	1
0	8	0	310,35	90
1	1	1	305,81	35
1	3	1	288,76	100
1	5	1	261,78	86
0	10	0	248,21	1
1	9	0	233,08	2
1	7	1	232,54	26
2	0	0	218,03	27
0	0	2	217,58	29
0	10	1	215,58	1
0	12	0	206,80	11
1	9	1	205,44	6

1	1	2	194,07	1
2	2	1	192,55	2
1	3	2	189,49	1
1	11	1	181,98	9
2	8	0	178,35	15
0	8	2	178,10	16
0	14	0	177,23	8
1	13	1	162,22	5
2	0	2	153,97	20
2	12	0	150,00	3
0	12	2	149,85	3
2	4	2	149,43	2
2	8	2	137,89	13
3	1	1	137,60	2
2	14	0	137,49	3
0	14	2	137,38	2
1	1	3	137,37	2
0	6	3	136,83	1
1	13	2	136,25	1
3	3	1	135,94	6
1	3	3	135,72	7
3	5	1	132,78	7
1	5	3	132,58	7
1	17	1	131,86	16
3	7	1	128,44	3
1	7	3	128,25	3
0	20	0	124,03	1
2	12	2	123,47	3
2	2	3	120,14	1
3	11	1	117,58	1
1	11	3	117,44	1
2	14	2	116,20	2
0	22	0	112,75	4
3	13	1	111,71	1
1	13	3	111,59	1
1	21	1	110,28	1
4	0	0	108,96	1
0	0	4	108,73	2

2	10	3	108,56	3
2	20	0	107,72	1
0	20	2	107,72	1
3	11	2	106,44	1
0	16	3	105,93	2
4	2	1	105,21	1
1	3	4	104,75	1
1	23	0	104,63	1
2	20	1	104,57	1
0	24	0	103,30	1
3	17	0	102,87	1
0	8	4	102,70	4
4	8	0	102,69	4
2	18	2	102,64	1
3	1	3	102,53	2
4	6	1	102,31	1
3	13	2	102,02	2
3	3	3	101,84	5
1	23	1	101,74	1
1	7	4	101,20	2
1	21	2	100,95	2
3	5	3	100,49	7
1	17	3	100,12	8
3	17	1	100,11	8
2	22	0	100,08	5
0	22	2	100,08	5
4	8	1	99,95	4
2	14	3	99,77	4
1	9	4	98,60	4
3	7	3	98,57	3

A.2.2 Überstrukturreflexe von US_3 (Einkristalldaten)

Die 99 intensivsten Überstrukturreflexe von US_3 (Kristall 1)
Indizierung triklin

h	k	l	F_o	$\sigma(F_o)$
2	-7	-6	57,39	1,79
-2	7	6	50,76	1,77
1	2	-32	39,22	2,21
-1	1	-29	35,06	2,02
0	0	-28	31,26	1,98
0	0	28	29,9	1,82
-1	-2	32	27,97	2,01
1	-1	29	27,68	1,9
0	0	-37	24,67	2,13
0	0	37	23,81	2,03
1	5	-37	20,45	3,8
-1	23	-19	20,18	3
-1	1	-20	19,98	2,03
0	3	32	19,44	1,95
2	1	-31	18,88	1,72
0	16	2	18,82	1,8
1	24	-22	16,77	3,26
1	-1	20	16,24	1,97
-1	-5	37	16,2	3,65
0	-16	-2	16,18	1,75
1	-23	19	15,68	2,72
-2	-1	31	15,62	1,57
-1	4	-34	15,43	2,55
0	22	1	14,48	1,88
1	-4	34	14,25	2,46
1	21	2	14,18	1,78
0	0	-19	14,06	1,38
-2	-1	-34	13,59	1,79
2	-2	30	12,04	1,63
0	0	19	11,96	1,28
-1	1	-38	11,65	1,98

0	-22	-1	11,18	1,78
0	0	-38	11,06	1,71
-1	-24	22	10,8	3,5
0	13	-12	10,76	1,69
4	-14	-12	10,42	1,43
2	1	34	10,15	1,8
1	-1	38	9,9	1,9
0	-3	-32	9,57	2,33
-1	-24	20	9,47	2,51
0	0	-10	9,3	0,8
0	0	38	8,75	1,6
0	-13	12	8,52	1,56
-2	5	-35	8,42	2,2
1	2	-23	8,34	2,14
1	4	-27	8,25	2,31
0	-13	-17	8,24	1,28
11	-1	0	7,92	1,97
0	0	10	7,91	0,75
9	-19	7	7,76	2,08
-12	-1	13	7,69	2,42
1	-1	-36	7,56	1,71
-5	12	-18	7,49	1,91
9	-2	19	7,43	1,87
0	0	-29	7,41	1,43
-4	25	-22	7,39	2,4
10	0	-21	7,38	2,24
-7	-13	18	7,38	1,75
12	0	-18	7,37	2,69
0	-19	3	7,32	1,78
3	-22	14	7,27	1,63
10	-2	5	7,23	1,77
-9	-13	13	6,92	2,56
-13	-3	0	6,86	2,6
13	4	-13	6,81	2,75
2	-24	18	6,77	2,09
0	25	-15	6,76	2,52
-4	16	-34	6,72	2,29
-4	16	-29	6,71	2,38

13	1	-15	6,69	2,84
-8	-12	8	6,69	2,03
-4	18	-29	6,66	2,6
5	-18	29	6,65	2,62
-3	24	-18	6,61	2,12
0	10	-36	6,61	1,88
-10	-13	13	6,6	2,5
5	-19	33	6,6	3,23
-12	-2	-13	6,55	2,19
0	25	-11	6,54	2,22
-12	-3	19	6,53	2,34
-7	22	-24	6,49	2,83
12	3	9	6,43	2,2
9	15	-16	6,36	2,08
-1	-21	-2	6,36	2,03
-5	20	-27	6,35	2,66
-9	9	25	6,33	1,45
-12	0	18	6,3	2,67
-6	22	-26	6,28	2,66
6	-21	25	6,27	2,89
0	19	-3	6,26	1,88
12	2	-4	6,24	2,25
11	1	3	6,24	1,89
-1	1	36	6,24	1,61
1	-25	12	6,22	2,71
-12	-1	19	6,18	2,59
-1	24	-11	6,18	2,2
-8	-15	4	6,14	1,79
-5	16	-19	6,14	1,67
1	22	-13	6,14	2,46

Die 99 intensivsten Überstrukturreflexe von US_3 (Kristall 1) mit der Indizierung ($h_1\ h_2\ h_3\ h_4\ h_5$) zur Beschreibung des Beugungsbildes als das einer zweidimensional modulierten Struktur

h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	F_o	$\sigma(F_o)$
0	-1	2	-2	-4	57,39	1,79
0	1	-2	2	4	50,76	1,77
4	-3	1	0	-1	39,22	2,21
3	-3	-1	0	-1	35,06	2,02
3	-3	0	0	-1	31,26	1,98
-3	3	0	0	1	29,9	1,82
-4	3	-1	0	1	27,97	2,01
-3	3	1	0	1	27,68	1,9
4	-4	0	0	-1	24,67	2,13
-4	4	0	0	1	23,81	2,03
5	-3	1	0	-1	20,45	3,8
5	2	-1	1	-1	20,18	3
2	-2	-1	0	-1	19,98	2,03
-3	4	0	0	1	19,44	1,95
4	-3	2	0	-1	18,88	1,72
2	3	0	1	0	18,82	1,8
6	2	1	1	-1	16,77	3,26
-2	2	1	0	1	16,24	1,97
-5	3	-1	0	1	16,2	3,65
-2	-3	0	-1	0	16,18	1,75
-5	-2	1	-1	1	15,68	2,72
-4	3	-2	0	1	15,62	1,57
4	-3	-1	0	-1	15,43	2,55
3	4	0	1	0	14,48	1,88
-4	3	1	0	1	14,25	2,46
3	4	1	1	0	14,18	1,78
2	-2	0	0	-1	14,06	1,38
3	-4	-2	0	-1	13,59	1,79
-3	3	2	0	1	12,04	1,63
-2	2	0	0	1	11,96	1,28
4	-4	-1	0	-1	11,65	1,98
-3	-4	0	-1	0	11,18	1,78
4	-4	0	0	-2	11,06	1,71

-6	-2	-1	-1	1	10,8	3,5
3	1	0	1	-1	10,76	1,69
0	-3	4	-1	-4	10,42	1,43
-3	4	2	0	1	10,15	1,8
-4	4	1	0	1	9,9	1,9
3	-4	0	0	-1	9,57	2,33
-6	-2	-1	-1	-1	9,47	2,51
1	-1	0	0	-1	9,3	0,8
-4	4	0	0	2	8,75	1,6
-3	-1	0	-1	1	8,52	1,56
4	-3	-2	0	-1	8,42	2,2
3	-2	1	0	-1	8,34	2,14
3	-2	1	2	-5	8,25	2,31
0	-4	0	-1	-1	8,24	1,28
2	0	11	4	-1	7,92	1,97
-1	1	0	0	1	7,91	0,75
-1	-2	9	-1	1	7,76	2,08
-4	0	-12	-1	5	7,69	2,42
4	-4	1	0	-1	7,56	1,71
2	0	-5	1	-3	7,49	1,91
0	2	9	1	2	7,43	1,87
3	-3	0	0	-2	7,41	1,43
5	1	-4	3	3	7,39	2,4
4	-1	10	1	-7	7,38	2,24
-5	0	-7	-5	0	7,38	1,75
5	-1	12	0	-1	7,37	2,69
-3	-3	0	-1	0	7,32	1,78
-4	-2	3	-1	-1	7,27	1,63
1	0	10	5	0	7,23	1,77
-5	-1	-9	-4	1	6,92	2,56
-3	-1	-13	-4	2	6,86	2,6
5	0	13	2	-1	6,81	2,75
-5	-2	2	-1	-1	6,77	2,09
5	2	0	4	2	6,76	2,52
5	-1	-4	0	-1	6,72	2,29
4	0	-4	0	-5	6,71	2,38
5	0	13	-1	-3	6,69	2,84
-4	-1	-8	-5	0	6,69	2,03

4	0	-4	2	-5	6,66	2,6
-4	0	5	-1	4	6,65	2,62
4	2	-3	3	-3	6,61	2,12
5	-2	0	1	-3	6,61	1,88
-5	-1	-10	-5	2	6,6	2,5
-5	0	5	1	3	6,6	3,23
-1	-2	-12	-5	2	6,55	2,19
4	3	0	4	-3	6,54	2,22
-5	0	-12	0	6	6,53	2,34
4	0	-7	3	3	6,49	2,83
2	2	12	3	-1	6,43	2,2
6	1	9	3	1	6,36	2,08
-3	-4	-1	-1	0	6,36	2,03
4	0	-5	3	-2	6,35	2,66
-3	3	-9	0	7	6,33	1,45
-5	1	-12	0	1	6,3	2,67
4	0	-6	4	0	6,28	2,66
-4	0	6	-3	-1	6,27	2,89
3	3	0	1	0	6,26	1,88
3	0	12	5	-1	6,24	2,25
2	1	11	3	-2	6,24	1,89
-4	4	-1	0	1	6,24	1,61
-4	-3	1	-3	3	6,22	2,71
-5	1	-12	-1	2	6,18	2,59
4	3	-1	2	-2	6,18	2,2
-4	-2	-8	-5	0	6,14	1,79
3	0	-5	2	1	6,14	1,67
4	2	1	5	-2	6,14	2,46

Überstrukturreflexe von US_3 (Kristall 1) mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ (Reflexzahl: 228) und der Indizierung ($h_1\ h_2\ h_3\ h_4$) zur Beschreibung des Beugungsbildes als das einer eindimensional modulierten Struktur

h_1	h_2	h_3	h_4	F_o	$\sigma(F_o)$
-1	1	0	1	14,48	1,88
-2	1	0	1	18,82	1,8
-17	4	0	7	4,2	1,19

-32	7	0	6	19,44	1,95
-38	8	0	12	8,75	1,6
-37	8	0	6	23,81	2,03
-35	7	0	21	4,36	1,35
-29	6	0	12	5,31	1,48
-28	6	0	6	29,9	1,82
-19	4	0	6	11,96	1,28
-10	2	0	6	7,91	0,75
-5	1	0	3	1,29	0,4
-8	1	0	18	1,8	0,58
-12	2	0	5	8,52	1,56
-3	0	0	-1	7,32	1,78
1	-1	0	-1	11,18	1,78
2	-1	0	-1	16,18	1,75
17	-4	0	-7	8,24	1,28
13	-3	0	-2	2,84	0,89
32	-7	0	-6	9,57	2,33
5	-1	0	-3	1,38	0,4
10	-2	0	-6	9,3	0,8
19	-4	0	-6	14,06	1,38
28	-6	0	-6	31,26	1,98
29	-6	0	-12	7,41	1,43
35	-7	0	-21	4,96	1,45
37	-8	0	-6	24,67	2,13
38	-8	0	-12	11,06	1,71
23	-5	0	-1	3,9	1,23
19	-4	0	-3	5,11	1,61
36	-7	0	-17	6,61	1,88
12	-2	0	-5	10,76	1,69
4	0	0	-10	4,41	1,28
13	-2	0	-9	5,08	1,38
30	-6	0	-2	4,86	1,36
17	-3	0	-4	4,81	1,53
3	0	0	1	6,26	1,88
-18	3	1	5	15,68	2,72
-33	7	1	6	14,25	2,46
-19	4	1	6	16,24	1,97
-26	5	1	21	4,41	1,3

-28	6	1	6	27,68	1,9
-37	8	1	6	9,9	1,9
-32	7	1	6	5,14	1,49
-15	4	1	1	3,97	1,26
-1	1	1	1	14,18	1,78
23	-4	1	-5	16,77	3,26
28	-5	1	-12	5,11	1,7
2	0	1	5	4,47	1,31
38	-8	1	-6	20,45	3,8
28	-6	1	-1	8,25	2,31
24	-5	1	-6	8,34	2,14
33	-7	1	-6	39,22	2,21
37	-8	1	-6	7,56	1,71
28	-6	1	-8	3,47	1,11
-37	8	-1	6	6,24	1,61
-33	7	-1	6	27,97	2,01
-38	8	-1	6	16,2	3,65
-27	5	-1	11	4,26	1,25
-2	0	-1	-6	3,58	1,18
-23	4	-1	5	10,8	3,5
-21	3	-1	20	9,47	2,51
0	0	-1	-25	5,02	1,47
1	-1	-1	-1	6,36	2,03
15	-4	-1	-1	4,22	1,31
23	-5	-1	-6	5,97	1,34
32	-7	-1	-6	5,29	1,41
37	-8	-1	-6	11,65	1,98
28	-6	-1	-6	35,06	2,02
19	-4	-1	-6	19,98	2,03
33	-7	-1	-6	15,43	2,55
18	-3	-1	-5	20,18	3
-3	0	2	23	2,19	0,65
-32	7	2	6	10,15	1,8
-28	6	2	6	12,04	1,63
-8	1	2	13	2,54	0,82
-16	2	2	20	6,77	2,09
6	-1	2	-24	4,05	1,16
3	-1	2	-6	3,56	1,17

33	-7	2	-16	3,8	1,26
8	-1	2	-26	57,39	1,79
31	-6	2	-26	3,54	1,07
33	-7	2	-6	18,88	1,72
8	-1	2	-12	3,59	0,96
-29	5	-2	24	3,8	1,1
-27	5	-2	14	3,87	1,11
-6	0	-2	25	2,98	0,96
-9	1	-2	22	2,31	0,75
-33	7	-2	6	15,62	1,57
-36	7	-2	24	3,74	1,24
-8	1	-2	26	50,76	1,77
-7	2	-2	1	4,8	1,1
26	-5	-2	-14	5,12	1,41
33	-7	-2	-6	8,42	2,2
28	-6	-2	-6	5,79	1,85
32	-7	-2	-6	13,59	1,79
-11	1	3	20	7,27	1,63
-1	0	3	-11	4,6	1,49
-35	7	3	11	5,22	1,53
2	0	3	-15	2,24	0,68
22	-4	3	-9	4,39	1,46
42	-8	3	-24	4,15	1,37
11	-2	3	-12	2,2	0,7
8	-1	3	-25	5,05	1,02
10	-2	3	-12	2,91	0,85
16	-3	3	-26	4,01	1,23
-5	1	-3	24	4,96	1,65
-8	1	-3	25	3,47	0,91
-36	7	-3	26	3,98	1,23
-8	1	-3	14	2,15	0,69
-36	7	-3	18	3,96	1,3
-14	2	-3	18	3,89	1,19
-1	0	-3	-14	3,74	1,17
9	-1	-3	-21	3,47	0,99
15	-2	-3	-15	6,61	2,12
2	0	4	6	3,81	1,24
-17	4	4	5	4,53	1,31

-21	4	4	25	4,1	1,34
-4	1	4	2	2,54	0,82
0	0	4	-2	3,97	1,16
-25	5	4	12	3,23	1,07
-14	2	4	23	5,18	1,65
-8	1	4	8	4,35	1,34
15	-3	4	-26	4,79	1,45
16	-3	4	-25	10,42	1,43
23	-5	4	-4	2,75	0,8
23	-4	4	-21	4,48	1,12
22	-4	4	-9	3,93	1,15
22	-4	4	-2	4,63	1,52
-24	4	-4	11	5,45	1,56
-8	0	-4	26	4,83	1,37
-19	3	-4	14	4,21	1,32
-4	1	-4	1	2,8	0,86
-16	3	-4	25	5,48	1,22
18	-3	-4	-6	7,39	2,4
0	0	-4	13	4,37	1,28
8	-1	-4	-20	2,08	0,67
5	-1	-4	-11	3,2	0,99
5	-1	5	-20	4,71	1,56
5	-1	5	-7	3,19	1
-12	2	5	16	2,44	0,74
1	0	5	-6	1,88	0,6
-1	0	5	7	2,51	0,68
-5	1	5	6	3,8	1,05
3	0	5	7	5,43	1,6
10	-1	5	-7	5,35	1,68
31	-6	5	-22	3,07	1,02
13	-3	5	-2	4,4	1,25
19	-4	5	-17	3,98	1,29
15	-3	5	-21	4,62	1,15
-10	2	-5	22	4,72	1,43
-31	7	-5	3	3,67	1,19
-39	8	-5	19	3,97	1,23
16	-4	-5	-5	5,62	1,47
25	-5	-5	-16	5,89	1,89

17	-3	-5	-19	2,59	0,83
0	0	-5	5	4,26	1,07
13	-2	-5	-17	7,49	1,91
23	-4	-5	-21	5,58	1,49
14	-2	-5	-19	6,14	1,67
-15	3	6	26	5,21	1,66
-10	2	6	22	5,84	1,76
-16	3	6	19	5,18	1,46
13	-3	6	-5	3,65	1,21
7	-1	6	-6	3,44	1,03
27	-5	6	-6	4,36	1,45
19	-3	6	-6	5,83	1,86
-21	4	-6	1	5,94	1,76
-25	5	-6	10	4,12	1,22
5	0	-6	-15	5,91	1,86
26	-5	-6	-15	4,11	1,07
18	-4	-6	-2	5,05	1,62
1	0	-6	-19	4,15	1,24
12	-3	-6	-8	5,4	1,79
-21	4	7	6	5,9	1,66
-18	3	7	25	3,97	0,91
4	0	7	-3	5,26	1,68
42	-9	7	-3	5,23	1,56
19	-4	7	-19	6,1	1,48
-34	7	-7	4	4,02	1,3
-25	4	-7	22	7,38	1,75
22	-4	-7	-23	3,47	1,11
-4	1	-7	7	5,55	1,64
3	0	-7	-3	5,5	1,67
-10	2	8	9	4,01	0,98
8	-2	8	-1	5,11	1,67
22	-4	8	-7	5,57	1,68
-12	1	-8	22	6,14	1,79
-16	2	-8	22	6,69	2,03
-19	3	-8	16	5,6	1,53
-18	3	-8	15	4,97	1,33
-34	7	-8	12	5,05	1,5
21	-4	-8	-17	3,69	1,05

2	0	9	-22	7,76	2,08
-3	0	9	13	3,04	0,97
-10	2	9	13	7,43	1,87
4	0	9	-10	4,32	1,42
25	-4	9	-18	6,36	2,08
28	-6	9	-10	5,71	1,45
-20	4	-9	19	4,5	1,44
-23	5	-9	8	5,52	1,54
-34	7	-9	15	6,33	1,45
-9	1	-9	20	5,96	1,79
5	0	10	-22	7,23	1,77
1	0	10	-11	3,36	1,03
13	-2	10	-15	5,93	1,82
16	-3	10	-5	6,04	1,91
31	-6	10	-14	7,38	2,24
38	-7	10	-24	6,07	1,85
-19	3	-10	13	6,12	2,03
-10	1	-10	20	5,4	1,54
-15	3	-10	17	5,89	1,84
-2	0	-10	20	3,99	1,29
15	-3	-10	-13	3,87	1,23
5	-1	11	-7	3,39	1,04
-8	2	11	1	4,32	1,26
11	-2	11	-2	7,92	1,97
8	-1	11	-9	6,24	1,89
34	-7	11	-5	4,91	1,54
-29	6	-11	7	3,64	0,99
2	0	-11	-21	5,4	1,72
9	-2	-11	-6	3,69	1,22
7	-1	-11	-10	3,43	0,98
-25	5	-12	2	7,69	2,42
-23	5	-12	3	3,47	1,11
-3	0	-12	19	2,85	0,91
5	-1	-12	-6	3,93	1,02
14	-3	13	-2	3,13	1,03

A.2.3 FORTRAN77-Texte der wichtigsten Programme zur Bearbeitung der Überstrukturreflexe von US_3

PROGRAM MONTRI

C Programm zur Trennung von triklinen und monoklinen Reflexen
C und zur Sortierung der Reflexe nach fallender Intensität

```
  PARAMETER (MAXTRI=70000)
        INTEGER*4 x,I,ENDE,merk,NTRI,NMON,NUM,H,K,L,hneu,
     &            HM,KM,LM,na,nb,nc,nd,ne,nf,neg,nsig
        REAL*8 IMAX,INTEN(MAXTRI),TT,OM,PH,CH,SW,SS,
     &          BL,IM,BR,II,SI,ET
  CHARACTER*25 PROF
  CHARACTER*12 A(MAXTRI)
  CHARACTER*8 B(MAXTRI)
  CHARACTER*1 jn


        OPEN      (UNIT=1,NAME='us34ab.hkl',TYPE='OLD')
        OPEN
(UNIT=2,NAME='us34abneu.hkl',TYPE='unknown')
        OPEN      (UNIT=3,NAME='us34abm.hkl',TYPE='unknown')
  OPEN      (UNIT=4,NAME='int.hkl',TYPE='unknown')
c OPEN      (UNIT=4,NAME='int.hkl',FORM='FORMATTED',
c     &             TYPE='NEW')

        NTRI=0
        NMON=0
        na=0
  nb=0
  nc=0
  nd=0
  ne=0
  nf=0
  neg=0
        nsig=0
```

```
   DO        I=1,70000

     IF (MOD(I,1000).EQ.0) then
       PRINT*,' Jetzt kommt Zeile ',I
     end if

     READ      (1,70,END=888)   H,K,L,II,SI

         HM=(7*H+4*K-3*L)
         KM=(2*H+5*K+3*L)
         LM=(20*H-4*K+3*L)

   IF ((MOD(HM,27).NE.0.or.MOD(KM,27).NE.0
&            .or.MOD(LM,27).NE.0).and.II.gt.0) then

   WRITE     (2,70)   H,K,L,II,SI

   NTRI=NTRI+1

         if (II.ge.100.) then
     na=na+1
     end if

         if (II.ge.50..and.II.lt.100.) then
         nb=nb+1
         end if

         if (II.ge.20..and.II.lt.50.) then
         nc=nc+1
         end if

         if (II.ge.10..and.II.lt.20.) then
         nd=nd+1
         end if

         if (II.ge.5..and.II.lt.10.) then
         ne=ne+1
         end if
```

```
                if (II.lt.5.) then
                nf=nf+1
                end if

                if (II.gt.(2*SI)) then
                  nsig=nsig+1
                end if

              write (A(NTRI),60) H,K,L
              write (B(NTRI),80) SI
              INTEN(NTRI)=II
c             write(*,'(a)') a(ntri)
c             write(*,*) inten(ntri)

c       Beenden der SCHleife "IF (MOD...)":

              end if

        IF (MOD(HM,27).EQ.0.AND.MOD(KM,27).EQ.0
     &            .AND.MOD(LM,27).EQ.0.and.II.gt.0) then

               NMON=NMON+1

               WRITE     (3,70)   h,k,l,II,SI

               hneu=H-L

               write (2,70)    hneu,K,L,II,SI

              end if

        if (II.le.0) then
        neg=neg+1
              end if

60      FORMAT    (3I4)

70      FORMAT    (3I4,2F8.2)
```

```
c71      FORMAT    (F10.0)

80      FORMAT    (F8.2)

c100     FORMAT    (3I6)

  end do

888     continue

          print*
          print*,I-1,' Zeilen eingelesen'
          print*,'File mit neu indizierten monoklinen Refle-
xen:'
          print*,'nameneu.hkl'
          PRINT*,NMON,' monokline Reflexe (pos.), output: NA-
MEm.hkl'
    PRINT*,NTRI,' trikline Reflexe (pos.)'
    PRINT*,nsig,' trikline Reflexe >2Sigma'
    print*
          print*,neg,'  Reflexe  mit  negativer  Intensitaet
incl. I=0'
    print*
       print*
     print*,'Intensitaetsverteilung der (pos.) triklinen Re-
flexe'
    print*
    print*,'    Intervall     Zahl der Reflexe'
    print*,' > 100            ',na
    print*,'    50 -   100    ',nb
    print*,'    20 -    50    ',nc
    print*,'    10 -    20    ',nd
    print*,'     5 -    10    ',ne
    print*,'     0 -     5    ',nf

900  CONTINUE

  print*
  print*
```

```
  print*,'Sollen die x intensivsten triklinen
     &Reflexe ausgesucht werden ?   (j/n) '
  read(*,'(a)')jn
    if (jn.eq.'j') then
      print*,'Angabe von x (<100):'
      read* ,ENDMAX
      if (ENDMAX.gt.100) goto 900
    else
      goto 1111
          end if

  ENDE=0

999     continue

  imax=0

  do i=1,NTRI
    if (INTEN(i).ge.IMAX) then
      merk=i
      imax=inten(i)
    end if
  end do

c write (*,'(a,F8.2,a)') A(merk),INTEN(merk),B(merk)
  write (4,'(a,F8.2,a)') A(merk),INTEN(merk),B(merk)


  ENDE=ENDE+1

  if (ENDE.eq.ENDMAX) goto 1111

    do i=merk,NTRI-1
      A(i)=A(i+1)
      B(i)=B(i+1)
            INTEN(i)=INTEN(i+1)
    end do

  NTRI=NTRI-1
```

```
  goto 999

1111  continue

        print*,'   output:    int.hkl'

        CLOSE     (UNIT=1)
        CLOSE     (UNIT=2)
        CLOSE     (UNIT=3)
  close     (unit=4)

        STOP
        END
```

PROGRAM Montrimod US3

C Programm zur Umindizierung von triklinen und monoklinen
C Reflexen in Indexquintupel

```
        INTEGER*4 I,H,K,L,h1,k1,l1
        INTEGER*4 hmod,kmod,lmod,p,q,qb,qc,neg

        REAL*8 II,SI


        OPEN      (UNIT=1,NAME='us34ab.hkl',TYPE='OLD')
        OPEN      (UNIT=2,NAME='us34ab.mod',TYPE='unknown')

c neg=0

        DO        I=1,70000

          IF (MOD(I,1000).EQ.0) then
            PRINT*,' Jetzt kommt Zeile ',I
          end if
          READ      (1,70,END=888)   H,K,L,II,SI
```

```
c               Multiplikation von (h,k,l)t mit B (hmod ent-
spricht h')

              h1=7*H+4*K-3*L
              k1=2*H+5*K+3*L
              l1=27*H

         hmod=(h1/27)
              kmod=(k1/27)
              lmod=(l1/27)

c        p=ra*27, q=rb*27

              p=mod(h1,27)
              q=mod(k1,27)

c             Multiplikation von (ra,rb) mit B'r

              qb=(3*p+3*q)/27
              qc=(-5*p+4*q)/27


         WRITE     (2,71)   hmod,kmod,lmod,qb,qc,II,SI

c             if (II.le.0) then
c             neg=neg+1
c             end if

c60       FORMAT    (3I4)

70       FORMAT    (3I4,2F8.2)

71       FORMAT    (5I4,2F8.2)

c80       FORMAT    (F8.2)

c100      FORMAT    (3I6)
```

```
  end do

888     continue

          print*
          print*,I-1,' Zeilen eingelesen'
    print*
          print*,'output: NAME.mod'

        CLOSE     (UNIT=1)
        CLOSE     (UNIT=2)

        STOP
        END
```

PROGRAM 4DIM

```
C Programm zur Umindizierung von triklinen und monoklinen Reflexen
C in Indexquadrupel

        INTEGER*4 I,H,K,L,h1,k1,l1
        INTEGER*4 hmod,kmod,lmod,m,neg

        REAL*8 II,SI


        OPEN      (UNIT=1,NAME='us34ab.hkl',TYPE='OLD')
        OPEN      (UNIT=2,NAME='us4.mod',TYPE='unknown')

c neg=0

        DO        I=1,70000

          IF (MOD(I,1000).EQ.0) then
            PRINT*,' Jetzt kommt Zeile ',I
          end if
```

```
          READ      (1,70,END=888)   H,K,L,II,SI

c               Multiplikation von (h,k,l)t mit B (hmod ent-
spricht h')

              h1=27*H-27*L
              k1=-5*H+K+6*L
              l1=27*H

c              Ganzzahliger Anteil der Quotienten wird gebil-
det:

        hmod=(h1/27)
              kmod=(k1/27)
              lmod=(l1/27)

c             Der Rest ist der vierte Index m:

              m=mod(k1,27)


        WRITE     (2,71)   hmod,kmod,lmod,m,II,SI

c             if (II.le.0) then
c             neg=neg+1
c             end if

c60      FORMAT    (3I4)

70      FORMAT    (3I4,2F8.2)

71      FORMAT    (4I4,2F8.2)

c80      FORMAT    (F8.2)

c100     FORMAT    (3I6)
  end do
```

```
888     continue

          print*
          print*,I-1,' Zeilen eingelesen'
    print*
          print*,'output: NAME.mod'

        CLOSE     (UNIT=1)
        CLOSE     (UNIT=2)

        STOP
        END
```

PROGRAM Koordinatentransformation in US3

C Programm zur Transformation monokliner Atomparameter in trikline

```
        INTEGER I,J,K,n
        REAL xm,ym,zm,xt,yt,zt,x,y,z
        character a*4


        OPEN      (UNIT=1,NAME='u.xyz',TYPE='unknown')

        n=1

        x=0.52076
        y=0.75000
        z=0.83353

        DO 1 I=0,19,1

        xm=x-10+I
          DO 2 J=0,19,1

          ym=y-10+J
```

```
            DO 3 K=0,19,1

            zm=z-10+K

              IF (MOD(K,10).EQ.0.and.mod(j,10).eq.0) then
              PRINT*,' K  =',K,'      J  =',J,'      I =',I
              end if

              xt=(7*xm+2*ym+20*zm)
              yt=(4*xm+5*ym-4*zm)
              zt=(-3*xm+3*ym+3*zm)

              xt=xt/27
              yt=yt/27
              zt=zt/27

              if  (xt.lt.1.and.yt.lt.1.and.zt.lt.1.
     &            and.xt.ge.0.and.yt.ge.0.and.zt.ge.0) then

                write (1,70)  n,xt,yt,zt

                n=n+1

              end if

2         continue

1       continue

70      FORMAT   ('u',I2,F12.5,2F10.5)

        CLOSE     (UNIT=1)

        STOP

         END
```

Anhang zu Kapitel 3

A.3.1 Strukturdaten

A.3.1.1 Binäre Verbindungen

Strukturparameter von UTe_2 [69]

Raumgruppe Immm (Nr.71)
Gitterparameter: a = 415,9(1) pm, b = 612,6(2) pm, c = 1394,5(9) pm

Atompositionen und anisotrope Auslenkungparameter (pm^2)							
Atom	Wyck.	x	y	z	U_{11}	U_{11}	U_{11}
U	4i	0	0	0,13524(5)	169(3)	190(3)	168(3)
Te(1)	4j	1/2	0	0,2978(1)	206(5)	194(5)	180(5)
Te(2)	4h	0	0,2509(2)	0,16724(4)	194(5)	185(5)	184(5)

Strukturparameter von $ZrTe_3$ [71]

Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr.11)	
Gitterparameter:	a = 589,8(1) pm, b = 392,69(3) pm, c = 1010,3(1) pm, β = 97,81(1) °

Atompositionen und äquivalente isotrope Auslenkungparameter					
Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{äq}$ [a)] (pm^2)
Zr	2e	0,28836(8)	1/4	0,66574(6)	104(2)
Te(1)	2e	0,76359(5)	1/4	0,55524(4)	109(1)
Te(2)	2e	0,43267(6)	1/4	0,16724(4)	136(1)
Te(3)	2e	0,90479(6)	1/4	0,16093(4)	143(1)

[a)] $Uij = \beta_{ij}/(2\pi^2 a^*)$, $U_{äq} = 1/3[(U_{22} + (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$; Die hier aufgeführten Auslenkungsparameter sind nachträglich berichtigt und stimmen daher nicht mit den Literaturdaten überein [111].

Strukturparameter von USe_3 [87] (transformiert)

Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr.11)	
Gitterparameter:	a = 565,2(2) pm, b = 405,6(3) pm, c = 1046,9(9) pm, β = 115,03(6) °

Atompositionen und isotrope Auslenkungparameter					
Atom	Wyck.	x	y	z	U_{iso} (pm^2)
U	2e	0,37323(8)	1/4	0,65602(5)	110
Se(1)	2e	0,7991(2)	1/4	0,5632(1)	120
Se(2)	2e	0,7042(2)	1/4	0,1679(1)	176
Se(3)	2e	0,2799(2)	1/4	0,1591(2)	185

Strukturparameter von UTe_3 [68]

Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr.11)	
Gitterparameter:	a = 609,7(1) pm, b = 422,06(4) pm, c = 1031,2(1) pm, β = 97,87(1) °

Atompositionen und äquivalente isotrope Auslenkungparameter					
Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{äq}$ [a)] (pm^2)
U	2e	0,28506(5)	1/4	0,65839(3)	129(1)
Te(1)	2e	0,7652(1)	1/4	0,56487(5)	133(1)
Te(2)	2e	0,4421(1)	1/4	0,16746(6)	183(2)
Te(3)	2e	0,8904(1)	1/4	0,15681(6)	190(2)

[a)] $Uij = \beta_{ij}/(2\pi^2 a^*)$, $U_{äq} = 1/3[(U_{22} + (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$

A.3.1.2 Ternäre Verbindungen

Strukturparameter von $CsUTe_6$ [17]

Raumgruppe Pnma (Nr.62)	
Gitterparameter:	a = 3080,1(7) pm, b = 814,3(2) pm, c = 917,4(2) pm

Atompositionen und äquivalente isotrope Auslenkungparameter					
Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{äq}$ [a)] (pm)
Cs(1)	4c	0,03770(14)	1/4	0,4162(5)	180(14)
Cs(2)	4c	0,29384(14)	1/4	0,8960(5)	220(20)
U(1)	4c	0,37541(8)	1/4	0,4013(3)	104(8)
U(2)	4c	0,62519(8)	1/4	0,6233(3)	96(8)
Te(1)	8d	0,12247(10)	0,0158(5)	0,1549(3)	125(9)
Te(2)	8d	0,30691(12)	0,0041(5)	0,2613(3)	127(13)
Te(3)	8d	0,44291(12)	0,0081(5)	0,2660(3)	104(13)
Te(4)	4c	0,02813(14)	1/4	0,0067(5)	133(14)
Te(5)	4c	0,15191(14)	1/4	0,5607(5)	160(20)
Te(6)	4c	0,19174(14)	1/4	0,1388(5)	123(13)
Te(7)	4c	0,27966(14)	1/4	0,4837(5)	114(14)
Te(8)	4c	0,40643(14)	1/4	0,0709(5)	147(14)
Te(9)	4c	0,45071(14)	1/4	0,6517(5)	102(13)

[a)] $U_{ij} = \beta_{ij}/(2\pi^2 a^*)$, $U_{äq} = 1/3[(U_{22} + (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$

Strukturparameter von Li_2MnO_3 [28]

Raumgruppe C2/m (Nr.12)	
Gitterparameter:	a = 493,7(1) pm, b = 853,2(1) pm, c = 503,0(2) pm, β = 109,46(3) °

Atompositionen und äquivalente isotrope Auslenkungparameter von Li_2MnO_3 [28]					
Atom	Wyck.	x	y	z	$\beta_{äq}$ [a)] (pm)
Mn	4g	0	0,16708(2)	0	0,244(2)
Li(1)	2b	0	1/2	0	0,28(3)
Li(2)	2c	0	0	1/2	1,10(6)
Li(3)	4h	0	0,6606	1/2	1,01(4)
O(1)	4i	0,2189(2)	0	0,2273(2)	0,41(1)
O(2)	8j	0,2540(1)	0,32119(7)	0,2233(1)	0,420(7)

[a)] $U_{ij} = \beta_{ij}/(2\pi^2 a^*)$, $\beta_{äq} = 1/3[(\beta_{22} + (\beta_{11} + \beta_{33} + 2\beta_{13}\cos\beta)/\sin^2\beta]$

Gitterkonstanten, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [a)] von ATh_2Se_6 (A = K, Rb) nach [110]

Raumgruppe Immm (Nr. 71)						
Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	U_{eq} (pm^2) [a)]
KTh_2Se_6						
a = 418,99(5) pm, b = 563,37(5) pm, c = 218,60(4) pm						
K	2a	mmm	0	0	0	300(10)
Th	4j	mm2	1/2	0	0,3225(1)	100(10)
Se(1)	8l	m . .	0	0,2420(2)	0,3976(1)	200(10)
Se(2)	4i	mm2	0	0	0,2267(1)	100(10)
$RbTh_2Se_6$						
a = 420,31(1) pm, b = 563,47(1) pm, c = 2247,14(1) pm						
Rb	2a	mmm	0	0	0	160(10)
Th	4j	mm2	1/2	0	0,3204(1)	60(10)
Se(1)	8l	m . .	0	0,2421(2)	0,3936(1)	150(10)
Se(2)	4i	mm2	0	0	0,2273(1)	50(10)

[a)] U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U_{ij}-Matrix.

Gitterkonstanten, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [a)] von ATh_2Se_6 (A = K, Rb) nach [110], transformiert in die Aufstellung analog zum Strukturmodell 1 für AU_2Te_6.

(Verschiebung der Elementarzelle um c/2 und Vertauschung der Gitterparameter b und c sowie der Atome Se(1) und Se(2))

Raumgruppe Immm (Nr. 71)						
Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	U_{eq} (pm^2) [a)]
KTh_2Se_6						
a = 418,99(5) pm, b = 2186,0(4) pm, c = 563,37(5) pm						
K	2d	mmm	1/2	0	1/2	300(10)
Th	4h	m2m	0	0,6775(1)	1/2	100(10)
Se(1)	4g	m2m	0	0,2733(1)	0	100(19)
Se(2)	8l	m . .	0	0,1024(1)	0,2420(2)	200(10)
$RbTh_2Se_6$						
a = 420,31(1) pm, b = 2247,14(1) pm, c = 563,47(1) pm						
Rb	2d	mmm	1/2	0	1/2	160(10)
Th	4h	m2m	0	0,6706(1)	1/2	60(10)
Se(1)	4g	m2m	0	0,2727(1)	0	50(10)
Se(2)	8l	m . .	0	0,1064(1)	0,2421(2)	150(10)

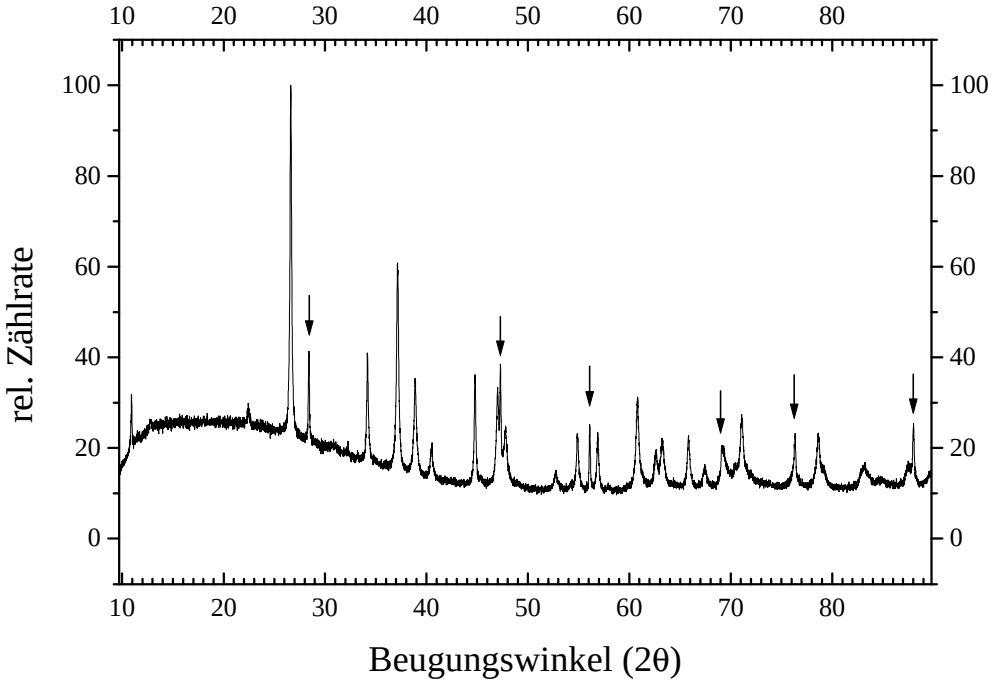
[a)] U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U_{ij}-Matrix.

A.3.2 Röntgen-Pulverbeugungsdaten der Verbindungen des Typs A_2UTe_3 (A = K, Rb)

A.3.2.1 K_2UTe_3

Zur Auswertung der Diffraktogramme diente das Programm FORMFIT [30]. Die Gitterparameter sind bereits an zwei Einkristallen bestimmt worden (s. Kap. 3.2, Tab. 3.1), wurden jedoch anhand eines Pulverdiffraktogramms erneut verfeinert:

a = 799,42(3) pm
b = 1389,83(6) pm
c = 851,25(2) pm
β = 108,333(2) °



Pulverdiffraktogramm von K_2UTe_3 (mit Silicium als internem Standard);
Die Si-Reflexlagen sind durch Pfeile markiert.

Pulver-Reflexdaten von K_2UTe_3 (ohne Si-Reflexe)

d_{obs}(pm)	2θ (°)	$I_{obs}/I_{obs,max}$	h	k	l
810,35	10,909	21	0	0	1
696,56	12,698	3	0	2	0
404,58	21,951	1	0	0	2
395,97	22,435	5	1	3	0
395,13	22,483	2	2	0	-1
381,14	23,319	1	1	3	-1
334,62	26,617	100	1	3	1
334,31	26,642	50	2	0	-2
262,20	34,168	27	1	3	2
262,16	34,174	14	2	0	-3
262,02	34,192	2	3	1	-1
261,23	34,299	1	1	5	0
256,50	34,952	3	2	4	0
249,34	35,989	1	3	1	-2

241,98	37,123	62	1	3	-3
241,55	37,192	31	2	0	2
241,06	37,270	2	1	5	1
231,80	38,817	14	0	6	0
231,22	38,919	29	3	3	-1
230,77	38,998	2	2	4	1
222,81	40,450	5	0	6	1
222,36	40,536	5	3	3	-2
222,24	40,559	5	3	3	0
213,01	42,399	2	0	4	3
202,14	44,799	41	0	0	4
199,35	45,461	1	4	0	-1
193,28	46,973	28	1	3	-4
193,02	47,040	13	2	0	3
192,19	47,255	2	1	7	0
191,63	47,402	4	4	2	-1
190,43	47,719	15	2	6	-2
190,42	47,722	3	1	7	-1
189,90	47,860	10	4	0	0
187,95	48,389	2	3	1	-4
185,98	48,935	1	2	2	3
173,60	52,682	4	2	6	-3
173,14	52,832	3	4	0	1
172,92	52,905	2	4	4	-1
168,91	54,262	1	1	5	-4
167,20	54,864	16	2	6	2
167,05	54,917	7	4	0	-4
166,64	55,064	1	4	4	0
163,31	56,285	1	4	4	-3
161,69	56,900	23	0	0	5
152,31	60,760	12	0	6	4
152,22	60,800	13	3	3	-5
152,07	60,866	13	3	3	3
148,29	62,590	6	2	6	3
148,23	62,618	2	3	7	-3
148,22	62,623	3	4	0	-5
148,16	62,651	2	3	7	1
147,13	63,140	8	1	9	1

146,86	63,269	9	4	6	0
146,79	63,303	6	5	3	-3
146,05	63,661	2	0	8	3
141,79	65,811	7	2	0	-6
141,75	65,832	14	1	3	5
138,93	67,344	3	1	9	2
138,68	67,482	2	4	6	1
138,67	67,487	3	5	3	-4
135,65	69,200	6	1	9	-3
135,49	69,293	6	4	6	-4
135,27	69,422	5	5	3	1
134,72	69,747	2	0	0	6
133,66	70,381	6	3	9	-1
133,33	70,581	1	6	0	-2
132,58	71,041	9	0	6	5
132,54	71,065	10	3	3	-6
132,41	71,146	9	3	3	4
130,98	72,043	1	4	8	-1
124,96	76,111	1	1	9	-4
124,85	76,190	4	4	6	-5
124,64	76,341	3	5	3	2
121,63	78,588	7	2	0	-7
121,59	78,619	14	1	3	6
120,93	79,132	5	2	6	-6
120,72	79,296	2	4	0	4
116,46	82,815	2	0	6	6
116,44	82,833	2	3	3	-7
116,33	82,928	1	3	3	5
116,07	83,155	4	1	3	-7
115,99	83,225	2	2	0	6
115,84	83,357	2	0	12	0
115,55	83,614	2	6	6	-2
115,48	83,676	1	2	10	-4
111,50	87,392	3	3	9	-5
111,44	87,451	3	3	9	3
111,34	87,550	2	6	0	-6
111,22	87,668	2	6	0	2
110,85	88,036	2	5	7	-5

110,83	88,056	2	7	3	-2
109,82	89,079	1	6	2	2
109,44	89,471	2	2	12	-2
109,31	89,607	5	5	9	-3
109,11	89,815	5	7	3	-1

A.3.2.2 Rb_2UTe_3

d-Werte aus einer Guinier-Film-Aufnahme
Die Indizierung erfolgte durch Vergleich mit einem berechneten Beugungsdiagramm von K_2UTe_3.

h	k	l	d (pm)	2θ (°)	I_{rel}
0	0	1	8,5	10,4	5
1	3	1	3,43	25,96	10
1	3	2	2,705	33,09	3
1	3	-3	2,495	35,97	5
3	3	-1	2,357	38,15	6
0	6	1	2,262	39,82	2
0	0	4	2,105	42,93	3
1	3	-4	1,999	45,32	2
2	6	-2	1,935	46,92	2
2	6	2	1,710	53,55	2
0	0	5	1,682	54,52	1
3 0 3	3 6 3	-5 4 3	1,57	58,72	2
5 1 4	3 9 6	-3 1 0	1,49	62,26	1

A.3.3 Röntgen-Pulverbeugungsdaten der Verbindungen des Typs AU_2Te_6 (A = K, Rb, Cs)

Die Verdünnung mit Kieselglaspulver betrug bei den Verbindungen AU_2Te_6 2 : 1 (Massenverhältnis m(Glas) : m(KU_2Te_6)). Es sind diejenigen Reflexe aufgeführt, deren gemessene Intensität größer als 1 % der maximalen berechneten Intensität ist: $I_{obs} > 0,01 I_{cal,max}$.

Zur Auswertung der Diffraktogramme der Verbindungen der Formel AU_2Te_6 wurde das Programm WIN-RIETVELD [31] verwendet.

A.3.3.1 KU_2Te_6

h	k	l	d (pm)	2θ (°)	$I_{cal}/I_{cal,max}$	$I_{obs}/I_{cal,max}$
0	2	0	1192,75	7,406	1000	927
0	4	0	594,45	14,890	66	149
0	2	1	542,60	16,323	47	141
1	1	0	418,16	21,230	50	65
1	3	0	374,24	23,756	73	36
1	3	1	318,79	27,965	84	56
1	5	0	316,49	28,172	671	594
0	2	2	294,96	30,276	230	196
1	5	1	280,79	31,844	143	121
0	4	2	270,89	33,040	177	154
0	8	1	266,72	33,572	77	62
1	7	0	264,92	33,808	29	21
1	1	2	246,03	36,490	283	280
1	7	1	242,89	36,979	128	159
0	6	2	241,24	37,241	77	112
0	10	0	237,31	37,881	56	76
1	3	2	236,08	38,086	288	334
1	9	0	223,95	40,236	54	80
1	10	1	221,09	40,779	89	134
0	8	2	212,42	42,522	65	77
2	0	0	212,15	42,579	163	192
1	9	1	210,16	43,002	11	20

2	2	0	208,83	43,289	25	36
1	7	2	199,78	45,358	39	44
2	4	0	199,75	45,366	24	26
2	2	1	197,52	45,906	20	32
0	12	1	188,03	48,367	36	71
0	10	2	187,11	48,621	23	32
1	11	1	183,33	49,691	19	16
1	9	2	180,34	50,570	51	49
1	3	3	178,31	51,188	19	10
2	2	2	172,16	53,156	86	94
1	5	3	170,75	53,631	39	53
0	14	0	169,44	54,078	26	50
1	13	0	167,62	54,714	14	17
0	8	3	167,43	54,783	30	36
2	4	2	166,96	54,949	65	75
2	8	1	165,97	55,306	30	38
0	11	2	162,52	56,585	49	70
1	13	1	161,60	56,935	45	72
1	7	3	161,02	57,158	22	39
2	6	2	159,25	57,854	81	94
2	10	0	158,10	58,314	37	48
0	10	3	154,16	59,955	36	53
2	10	1	153,02	60,449	60	81
0	0	4	152,13	60,839	57	87
1	9	3	150,31	61,656	12	16
2	8	2	150,05	61,773	65	77
0	4	4	147,36	63,032	14	15
1	13	2	146,80	63,297	18	20
1	15	1	143,95	64,700	35	51
2	4	3	142,29	65,549	21	23
1	3	4	140,90	66,282	15	19
2	12	1	140,67	66,403	33	39
2	10	2	140,28	66,612	22	24
1	5	4	137,08	68,380	126	145
3	5	0	135,48	69,300	65	61
1	15	2	133,20	70,663	69	78
2	14	0	132,35	71,181	42	48
3	5	1	132,24	71,253	19	21

0	18	0	131,76	71,552	13	15
2	8	3	131,39	71,786	27	28
1	13	3	129,19	73,204	46	47
0	18	1	128,77	73,480	10	10
0	10	4	128,04	73,971	19	17
3	1	2	128,01	73,989	50	45
3	7	1	127,56	74,293	36	31
3	3	2	126,54	74,993	64	52
1	9	4	125,80	75,510	61	45
2	10	3	124,67	76,317	45	38
3	9	0	124,57	76,395	32	27
2	0	4	123,59	77,107	68	75
1	17	2	121,49	78,698	34	45
0	2	5	121,04	79,042	17	17
2	4	4	120,99	79,086	24	24
1	19	0	119,73	80,080	31	42
1	15	3	119,62	80,171	33	43
2	16	1	119,13	80,573	20	22
2	12	3	117,72	81,742	11	19
3	1	3	115,82	83,373	22	15
1	5	5	113,55	85,429	15	10
0	14	4	113,17	85,792	40	30
2	16	2	112,81	86,128	17	14
3	5	3	112,64	86,290	18	15
2	18	0	111,90	87,004	18	16
1	7	5	110,55	88,338	58	45
0	18	3	110,47	88,415	17	13
0	20	2	110,47	88,419	45	34
3	11	2	110,17	88,717	53	39
2	18	1	110,05	88,844	23	17
3	13	1	109,89	89,009	29	21
3	7	3	109,71	89,197	22	17
2	10	4	109,59	89,316	29	23

A.3.3.2 RbU_2Te_6

h	k	l	d (pm)	2θ (°)	$I_{cal}/I_{cal,max}$	$I_{obs}/I_{cal,max}$
0	2	0	1224,90	7,211	1000	957
0	4	0	610,45	14,498	21	103
0	2	1	545,54	16,234	16	85
1	1	0	419,35	21,169	26	39
0	6	0	406,50	21,846	22	12
1	3	0	377,03	23,577	15	30
1	5	0	320,57	27,807	738	576
1	3	1	320,52	27,811	66	52
0	8	0	304,70	29,286	20	8
0	2	2	295,43	30,227	158	141
1	5	1	283,63	31,517	165	143
0	8	1	272,46	32,845	67	62
0	4	2	272,37	32,856	249	229
1	7	0	269,42	33,226	39	32
1	7	1	246,35	36,442	121	142
1	1	2	246,28	36,452	278	326
0	10	0	243,68	36,855	59	100
0	6	2	243,60	36,867	64	108
1	3	2	236,78	37,969	233	302
1	9	0	228,38	39,423	44	75
0	10	1	226,21	39,816	96	168
0	8	2	215,29	41,929	67	111
1	9	1	213,81	42,233	32	48
2	0	0	212,60	42,485	155	181
2	2	0	209,43	43,160	20	33
2	4	0	200,71	45,136	16	29
2	2	1	198,02	45,783	12	29
0	12	1	192,58	47,154	42	100
2	4	1	190,60	47,673	11	17
0	10	2	190,18	47,785	13	16
1	9	2	182,63	49,893	91	61
0	14	0	173,99	52,556	31	46
2	2	2	172,49	53,046	60	60
1	13	0	171,45	53,394	30	33

1	5	3	171,38	53,417	34	37
0	12	2	168,86	54,280	15	17
0	8	3	168,82	54,293	14	16
2	8	1	167,54	54,742	21	21
2	4	2	167,52	54,750	91	92
0	13	1	165,02	55,650	32	38
0	11	2	165,00	55,658	28	34
1	7	3	162,02	56,775	32	49
2	10	0	160,14	57,503	37	38
2	6	2	160,11	57,513	62	63
0	10	3	155,87	59,233	31	42
2	10	1	154,86	59,657	55	65
0	0	4	152,13	60,839	56	76
1	9	3	151,63	61,063	16	18
2	8	2	151,21	61,247	75	77
1	13	2	149,35	62,094	44	38
0	4	4	147,59	62,920	13	15
1	15	1	147,17	63,121	41	55
0	12	3	143,46	64,948	14	20
2	12	1	142,68	65,351	34	39
2	4	3	142,64	65,369	16	18
1	5	4	137,40	68,195	129	132
3	5	0	136,03	68,980	63	63
1	15	2	135,73	69,154	38	41
0	18	0	135,29	69,411	16	19
2	14	0	134,60	69,818	45	39
3	5	1	132,75	70,937	14	19
2	12	2	132,18	71,288	20	26
2	8	3	132,16	71,299	11	14
0	18	1	132,06	71,362	9	11
1	13	3	130,92	72,085	23	23
0	10	4	129,01	73,322	22	21
3	7	1	128,25	73,827	28	24
3	1	2	128,24	73,833	48	40
3	3	2	126,84	74,787	58	42
1	9	4	126,57	74,972	59	42
2	10	3	125,66	75,609	36	33
3	9	0	125,50	75,728	30	27

1	17	2	123,96	76,840	72	95
2	0	4	123,68	77,042	67	83
3	9	1	122,91	77,617	12	16
1	19	0	122,70	77,772	40	54
1	15	3	121,45	78,729	33	33
2	4	4	121,20	78,919	24	21
2	12	3	118,88	80,770	19	21
0	14	4	114,49	84,566	43	18
2	18	0	114,11	84,917	19	13
0	20	2	113,03	85,923	22	20
3	5	3	112,95	85,990	12	11

A.3.3.3 CsU_2Te_6

h	k	l	d (pm)	2θ (°)	$I_{cal}/I_{cal,max}$	$I_{ber}/I_{cal,max}$
0	2	0	1264,08	6,987	1000	909
0	4	0	629,86	14,049	4	66
0	2	1	548,88	16,135	22	160
0	4	1	437,78	20,268	2	70
1	5	0	325,11	27,411	862	783
1	3	1	322,29	27,655	61	47
0	8	0	314,39	28,365	42	51
0	0	2	304,53	29,304	23	49
0	2	2	295,96	30,172	160	172
1	5	1	286,75	31,165	164	162
0	8	1	279,31	32,017	61	56
1	7	0	274,60	32,582	54	52
0	4	2	274,02	32,652	336	326
0	10	0	251,42	35,682	81	94
1	7	1	250,29	35,848	157	168
1	1	2	246,46	36,424	307	347
0	6	2	246,29	36,451	54	62
1	3	2	237,49	37,852	238	240
1	9	0	233,56	38,513	29	29
0	10	1	232,36	38,720	109	106

1	5	2	222,14	40,578	6	15
0	8	2	218,62	41,260	65	104
1	9	1	218,04	41,375	56	88
2	0	0	212,89	42,425	174	205
2	2	0	209,89	43,060	21	25
2	4	0	201,62	44,922	16	25
2	2	1	198,41	45,687	14	21
0	12	1	198,05	45,775	67	101
0	4	3	193,07	47,026	6	13
2	4	1	191,38	47,468	11	22
1	9	2	185,25	49,141	137	120
0	14	0	179,51	50,821	24	28
1	3	3	178,91	51,003	15	12
1	13	0	176,01	51,905	38	39
2	2	2	172,75	52,961	65	73
0	12	2	172,51	53,039	25	28
0	14	1	172,17	53,154	20	22
1	5	3	172,06	53,189	45	51
0	8	3	170,41	53,745	19	16
2	8	1	169,25	54,146	16	17
0	13	1	169,08	54,204	28	28
2	4	2	168,05	54,564	128	121
0	11	2	167,88	54,622	25	23
1	7	3	163,12	56,356	34	40
2	10	0	162,40	56,628	50	48
2	6	2	160,99	57,169	54	45
0	10	3	157,84	58,422	46	47
0	16	0	157,05	58,743	13	16
2	10	1	156,91	58,802	58	72
1	9	3	153,12	60,407	26	29
2	8	2	152,46	60,693	91	97
1	13	2	152,34	60,747	53	58
0	0	4	152,13	60,840	66	74
0	2	4	151,02	61,333	13	14
1	15	1	151,00	61,344	64	68
0	12	3	145,68	63,840	22	28
2	12	1	144,95	64,201	55	60
2	4	3	142,96	65,203	16	13

0	18	0	139,58	66,987	14	18
1	15	2	138,72	67,461	11	13
1	5	4	137,75	67,998	150	181
2	14	0	137,19	68,317	46	50
3	5	0	136,52	68,696	79	91
1	17	1	136,08	68,953	27	32
0	18	1	136,05	68,969	13	15
0	14	3	134,40	69,937	7	11
2	12	2	133,99	70,185	28	40
2	14	1	133,82	70,282	15	20
3	5	1	133,21	70,656	12	16
1	7	4	133,03	70,763	13	16
2	8	3	132,99	70,786	13	15
1	13	3	132,91	70,836	23	26
0	10	4	130,12	72,596	25	24
3	7	1	128,92	73,377	35	35
3	1	2	128,39	73,732	57	53
1	9	4	127,43	74,379	35	35
3	3	2	127,07	74,628	69	70
1	17	2	126,88	74,758	114	116
0	18	2	126,86	74,775	10	11
2	10	3	126,75	74,850	48	49
3	9	0	126,46	75,052	33	32
2	16	0	126,34	75,133	21	21
1	19	0	126,27	75,182	44	44
3	9	1	123,81	76,947	19	21
2	0	4	123,74	77,001	77	81
1	15	3	123,57	77,121	61	61
2	2	4	123,14	77,444	13	12
0	20	1	123,02	77,534	18	16
2	4	4	121,40	78,766	16	7
2	12	3	120,19	79,715	30	30
3	9	2	116,76	82,554	16	16
2	18	0	116,70	82,611	13	13
2	16	2	116,67	82,633	16	15
3	1	3	116,10	83,125	16	12
0	14	4	116,02	83,198	34	25
1	21	0	115,16	83,962	29	31

1	17	3	114,98	84,120	18	17
0	18	3	114,97	84,135	15	14
2	18	1	114,60	84,462	32	24

Literaturverzeichnis

[1] G. Brauer (Hrsg.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie 3. Aufl. (1975), F. Enke Verlag, Stuttgart, Bd. 3

[2] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem., *40* (1934), 588

[3] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, Z. Anorg. Allg. Chem., *241* (1939), 281

[4] H. Jacobs, Dissertation, Kiel, 1966

[5] P. Boettcher, J. Getzschmann, R. Keller, Z. Anorg. Allg. Chem., *619* (1993), 476-488

[6] W. S. Sheldrik, B. Schaaf, Z. Naturforschung B, *49* (1994), 993-996

[7] Eisenmann, Schäfer, Angew. Chem., *90* (1978), 731

[8] A. Bergmann, Z. Anorg. Allg. Chem., *231*, *(*1937), 269

[9] I. Schewe-Miller, P. Boettcher, Z. Kristallogr., *196* (1991), 137

[10] J. Getzschmann, Dissertation, Düsseldorf, 1994

[11] G. Prins, E. H. P. Cordfunke, J. Less Common Met. L1, *104* (1984),

[12] J. Hainzl, Mathematik für Naturwissenschaftler, 4. Aufl., Stuttgart, Teubner, 1985, S. 333 f.,

[13] I. N. Bronstein, K. A. Semendiajew, Taschenbuch der Mathematik, 24. Aufl.,Thun, Frankfurt/Main, 1989, S. 22

[14] V. K. Slovianskikh, G. V. Ellert, E. I. Yarembash; Inorg. Mat., *3* (1967), 1001-1006

[15] K. Stöwe, Z. Anorg. Allg. Chem., *623* (1997), 749

[16] Gmelin „Uran“, Supplement Vol. C 9, 121, 122

[17] J. A. Cody, J. A. Ibers, Inorg. Chem., *34* (1995), 3165

[18] M. Kanazidis, A. Sutorik, Progress in Inorganic Chemistry, *43* (1995), 151

[19] S. I. Troyanov, Russ. J. Inorg. Chem., *37(2)* (1992), 121

[20] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., *A32* (1976), 751

[21] G. Labres, O. Dideberg, L. Dupont, Acta Crystallogr., *B 28* (1972), 2438

[22] A. Bondi, J. Phys. Chem., *68* (1964), 441

[23] S. Appel-Colbus, Diplomarbeit, Saarbrücken, 1996

[24] K. Stöwe, J. Alloys Comp., *246* (1997), 111

[25] K. Stöwe, Z. Anorg. Allg. Chem., *623* (1997), 749

[26] J. A. Cody, J. A. Ibers, Inorg. Chem., *35* (1996), 3836

[27] E. J. Wu, M. A. Pell, J. A. Ibers, J. Alloys Comp., *255* (1997), 106

[28] P. Strobel, B. Lambert-Andron, Journal of Solid State Chemistry, *75* (1988), 90-98
[29] F. Lissner, T. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem., *625* (1999), 195
[30] R. Haberkorn, EARLRAY-Programme zur Interpretation von Röntgen-beugungsdiagrammen, Dudweiler, 1998
[31] Siemens Analytical X-Ray Systems, Sigma-C GmbH 1992-1997, WIN-RIETVELD Version 2.54
[32] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, GSAS, Geneal Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, 1994
[33] K. R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassettre, J. Phys. Chem., *60* (1956), 338
[34] H. Sommer, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., *429* (1977), 118
[35] M. Straumanis, J. Sanka, Z. Phys. Chem., *51* (1942), 219
[36] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, Einführung in die Kristallographie, 17. Aufl. (1990), Verlag Technik, Berlin
[37] J. Weigle, H. Saï ni, Helv. phys. Acta, *7* (1934), 257
[38] K. Stöwe, S. Appel-Colbus, Z. Kristallogr. Suppl., *17* (2000), 114
[39] J. Solans-Huguet, M. Font-Altaba, An Quim. 64, 5 (1968), 129
[40] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Springer, Berlin, New-York, NS III, *7a* (1973)
[41] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4. ed., Clorendon Press, Oxford (1975)
[42] K. May, Z. Kristallogr. A, *94* (1936), 412
[43] A. Simon, J. Appl. Crystallogr., *3* (1970), 11
[44] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, LAZY PULVERIX, „A Program to Calculate Theoretical X-Ray and Neutron Diffraction PowderPatterns“, Universität Genf, 1976
[45] D. Fink, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., *422* (1976), 1
[46] P. Trübenbach, Diplomarbeit, Erlangen, 1986
[47] I. Schewe-Miller, Dissertation, Stuttgart 1990
[48] R. Nesper, H. G. von Schnering, Z. Krist., 170 (1985), 138
[49] R. Nesper, H. G. von Schnering, Angew. Chem., 98 (1986), 111
[50] T. G. Beyer, Dissertation, Saarbrücken, 1996
[51] C. P. Shoemaker, D. P. Shoemaker, Acta Cryst., *18* (1965), 900
[52] J. Flahaut, F. Thévet, J. Solid State Chem., 32 (1980), 365
[53] W. Jeischko, Acta Cryst. B, 24 (1968), 930
[54] N. W. Alcock, P. J. Marks, K.-G. Adams, ABSPSI, Absorptionskorrektur und Verfeinerung der Kristallgestalt, Karlsruhe, 1994

[55] K.-G. Adams, MITTELN, eine allgemeine und wesentlich erweiterte Version von SYMREF (Programm zur geordneten Ausgabe der Reflexe eines Datensatzes wahlweise mit oder ohne Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe, H. Bärnighausen, Universität Karlsruhe, 1987) Universität Karlsruhe, 1995
[56] XSCANS, V. 2.1, X-Ray Single-Crystal Analysis Software, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (Wi., USA) 1994
[57] G. M. Sheldrik. SHELX97, FORTRAN77 Program for the Determination of Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen, 1997; G. M. Sheldrik, Acta Crystallogr. A, *46* (1990), 467
[58] W. Herrendorf, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter Psi-abgetasteter Reflexe, Karlsruhe, 1992
[59] IBM Visualization DATA EXPLORER, © International Business Machines Corp. 1991, 1992
[60] A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., *5* (1958), 264
[61] E. Dönges, Z. Anorg. Allg. Chem., *263* (1950), 112
[62] F. Laves, H. J. Wallbaum, Z. Angew. Min., *4* (1942), 17
[63] K. Stöwe, unpublizierte Ergebnisse, Saarbrücken, 2000
[64] P. Villas, L. D. Calvert, Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American society for metals (1985), 544, 545
[65] A. March, Z. Kristallogr., *81* (1932), 285
[66] W. A. Dollase, J. Appl. Cryst., *19* (1986), 267
[67] H. Toraya, J. Appl. Cryst., *19* (1986), 440
[68] K. Stöwe, Z. Anorg. Allg. Chem., *622* (1996), 1419
[69] H. P. Beck, W. Dausch, Z. Naturforsch., *43 b* (1988), 1547
[70] W. Finckh, C. Felser, W. Tremel. G. Ouvrard, J. Alloys Comp., *262-263* (1997), 97
[71] K. Stöwe, F. R. Wagner, J. Solid State Chem, *138* (1998), 160
[72] K. Stöwe, S. Appel-Colbus, unpublizierte Ergebnisse, 1999/2000
[73] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry 5th ed., Oxford Uiniversity Press (1984), 254 f
[74] A. C. Sutorik, M. Kanatzidis. Chem. Mater., *9* (1997), 387
[75] V. K. Slovianskikh, V. G. Sevast'yanov, G. V. Ellert, Russ. J. Inorg. Chem., *15 (8)* (1970), 1064
[76] M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds, Wiley-VCH (1999)
[77] H. Sattlegger, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem., *379* (1970), 293

[78] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1962)
[79] S. Lidin, M. Sommer, T. Popp, H.-G. von Schnering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *31* (1992), 924
[80] V. G. Sevast'yanov, V. K. Slovianskikh, G. V. Ellert, Russ. J. Inorg. Chem., *16 (12)* (1971), 1776
[81] V. K. Slovianskikh, G. V. Ellert, E. I. Yarembash, Inorg. Mat., *3* (1967), 969
[82] H. Noel, J. C. Levet, Solid State Chem. *79* (1989) 28
[83] E. W. Breeze, N. H. Brett, J. White, J. Nucl. Mat. *39* (1971), 157
[84] SHELXTL PLUS, V. 4.0, Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen mit Röntgen- und Neutronendaten, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison 1990
[85] R. B. Roof Jr., Phys. Rew., *113,3* (1959), 820
[86] G. Aminoff, Z. Kristallogr., *58* (1923), 203
[87] A. Ben Salem, A. Meerschaut, J. Rouxel, C. R. Acad. Sc. Paris, *299 (s. II, 10)* (1984), 617
[88] E. F. Strotzer, O. Schneider, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., *243* (1940), 307
[89] M. Picon, J. Flahaut, Bull. Soc. Chim. France (1958), 772
[90] F. Grønvold, H. Haraldsen, T. Thurmann-Moe, T. Tufte, J. Inorg. Nucl. Chem. *30* (1968), 2117
[91] G. V. Ellert, V. K. Slovianskikh, V. G. Sevast'yanov, Russ. J. Inorg. Chem., *15 (8)* (1970), 1064
[92] A. F. Holleman, E. Wieberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976
[93] S. Furuseth, L. Brattås, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. A, *29* (1975), 623
[94] A. Yamamoto, REMOS (REfinement of MOdulated Structures), A Computer Program for the Refinement of Modulated Structures, National Institute for Research in Inorganic Materials, Namiki, Tsukuba. 305, Japan, 1992
[95] V. Petricek, M. Dusek, JANA'98, Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prag, 1997
[96] K. Stöwe, Habilitationsschrift, Saarbrücken, 1996
[97] K. Stöwe, S. Appel-Colbus, C. Napoli, unveröffentlichte Ergebnisse, 2000
[98] W. Bues, H. Zimmermann, Z. annorg. allg. Chem., *456* (1979), 54

[99] R. J. H. Clark, M. L. Franks, Chem. Phys. Letters, *34* (1975), 69
[100] H. Lueken, „Magnetochemie“, Teubner-Verlag, Stuttgart, Leipzig (1999), 65 ff
[101] J. M. Fournier, L. Manes, „Actinide Solids: 5f Dependence of Physical Properties“ in: „Actinides - Chemistry and Physical Properties“, Chapter A, L. Manes (Editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1985)
[102] K. Stöwe, unveröffentlichte Ergebnisse, Saarbrücken, 2000
[103] K. Krämer, H. U. Güdel, G. Meyer, T. Heuer, N. N. Edelstein, B. Jung, L. Keller, P. Fischer, E. Zych, J. Drozdzynski, Z. anorg. allg. Chem., *620* (1994), 1339
[104] W. Suski, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., *24* (1976), 75
[105] J. M. Fournier, „Magnetic Properties of Actinide Solids“ in: „Actinides - Chemistry and Physical Properties“, Chapter D, L. Manes (Editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1985)
[106] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc., *165* (1938), 372
[107] B. G. Hyde, S. Anderson, Inorganic Chrystal Struktures, Wiley, 1989
[108] M. Kanatzidis, A. C. Sutorik, Progr. Inorg. Chem., *43* (1995), 151
[109] M. J. Buerger, Kristallographie (Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde), Walter de Gruyter, Berlin, New York (1977)
[110] K.-S. Choi, R. Patschke, S. J. L. Billinge, M. J. Waner, M. Dantus, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc., *120* (1998), 10706
[111] K. Stöwe, persönliche Mitteilung, 2000
[112] G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Band 1: Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak, Teilband 1: Jochen Jander, Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak, Verlag F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig (1966) 11 ff

Literatur zum Thema „Modulierte Strukturen“

[M1] P. M. de Wolff: „The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures“,
Acta Cryst., *A 30* (1974), 77

[M2] A. Janner, T. Janssen: „Symmetry of periodically distorted crystals“, Phys. Rew. B, *15* (1977), 643

[M3] P. M. de Wolff: „Symmetry Operations for Displacively Modulated Structures“
Acta Cryst., *A 33* (1977), 493

[M4] A. Janner, T. Janssen: „Superspace Groups“
Physica, *99A* (1979), 47

[M5] P. M. de Wolff, T. Janssen, A. Janner: „The Superspace Groups for Incommensurate Crystal Structures with a One-Dimensional Modulation“
Acta Cryst., *A37* (1981), 625

[M6] A. Yamamoto: „Structure Factor of Modulated Crystal Structures“
Acta Cryst., *A38* (1982), 87

[M8] P. Bak: „Commensurate phases, incommensurate phases and the devil’s staircase“
Rep. Prog. Phys., *45* (1982), 587

[M8] A. Janner, T. Janssen, P. M. de Wolff: „Determination of the Bravais Class for a Number of Incommensurate Crystals“
Acta Cryst., *A39* (1983), 671

[M9] S. van Smaalen: „Superspace-Description of Short-Period Commensurately Modulated Crystals“
Acta Cryst., *A43* (1987), 202

[M10] S. van Smaalen: „Incommensurate Crystal Structures“
Cryst. Rev., *4* (1995), 79

[M11] T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, P. M. de Wolff: „Incommensurate and commensurate modulated structures“
International Tables for Crystallography, Volume C, Part 9.8, Editor: A. J. C. Wilson, reprinted first edition, Kluwer Academic Publishers, Dortrecht, Boston, London, 1995